

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA

EURIDES FRANCISCO TEIXEIRA JÚNIOR

SÍNTESE DE UMA NOVA SALICILALDOXIMA
EFICIENTE COMO EXTRATANTE MINERAL

RIO DE JANEIRO
2014

EURÍDES FRANCISCO TEIXEIRA JÚNIOR

SÍNTESE DE UMA NOVA SALICILALDOXIMA

EFICIENTE COMO EXTRATANTE MINERAL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Instituto de Química da Universidade Federal
do Rio de Janeiro, como pré-requisito para
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Professor ANGELO C. PINTO - IQ. UFRJ

RIO DE JANEIRO
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA

EURÍDES FRANCISCO TEIXEIRA JÚNIOR

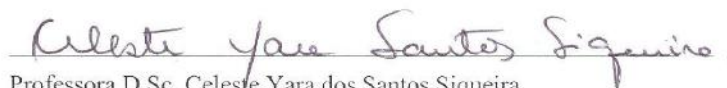
SÍNTESE DE UMA NOVA SALICILALDOXIMA
EFICIENTE COMO EXTRATANTE MINERAL

Trabalho de conclusão de curso aprovado em 26/08/2014.



Professor D.Sc. Angelo da Cunha Pinto

Orientador



Professora D.Sc. Celeste Yara dos Santos Siqueira

Membro da Banca Examinadora



Professora D.Sc. Márcia Rosa de Almeida

Membro da Banca Examinadora

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Eurídes e Paula,

Aos meus irmãos Estanério, Iris, Paulo e Adalton,

A todos os amigos do Instituto de Química da UFRJ,

E a Bianca, minha parceira de jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Eurídes e Paula por todo amor e carinho e, principalmente, pelo exemplo de caráter, honestidade e respeito ao próximo;

Ao orientador Professor Roberto Coelho pela oportunidade e pelas longas conversas, onde aprendi muito sobre a vida;

A professora Barbara Vasconcellos da Silva pelos inúmeros auxílios e pelo magnífico exemplo de ser humano e pesquisador;

Agradecer ao Professor Angelo da Cunha Pinto não é tarefa fácil, pois em todos estes anos, não houve se quer um dia em que não aprendi algo novo e extraordinário estando ao seu lado, mas agradeço principalmente pela inabalável confiança em meu caráter.

Ao povo brasileiro que sempre financiou os meus estudos.

A Bianca pelo companheirismo e por me trazer dias iluminados.

Aos membros da Banca Examinadora.

“Não há saber mais ou saber menos. Há saberes diferentes”

Paulo Freire.

SUMÁRIO

1. Introdução	
1.1 Aspectos históricos	15
1.2. Processos de isolamento e obtenção dos metais	17
1.2.1. Processos hidrometalúrgicos	18
1.2.2. Extração por solvente	20
2. Objetivo	22
3. Justificativa	22
4. Metodologia	25
4.1. Primeira rota sintética	25
4.1.1. Reação de formilação	25
4.1.2. Reação de nitração com energia micro-ondas	27
4.1.3. Obtenção de oximas	28
4.1.4. Redução do grupo nitro com hidrogenação catalítica	29
4.1.5. - Sal de diazônio	30
4.1.6. Obtenção do fenol a partir do sal de arildiazônio	31
4.2. - Segunda rota sintética	32
4.2.1. - Obtenção do haleto de alquila	32
4.2.2. Monoalquilação da hidroquinona	33
4.2.3. Reação de formilação da hidroquinona monoalquilada	33
4.2.4. – Obtenção da oxima correspondente	34
4.3. Terceira rota sintética	34
4.4. Teste de força da oxíma	35
4.5. Síntese em maior escala com reagentes grau técnico	36
5. Resultados e discussão	37
6. Conclusão	48
7. Referências bibliográficas	49
8. Anexo Curriculum Vitae e Produção Científica.	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo simplificado para obtenção de metal a partir do minério bruto	17
Figura 2 – Principais etapas do processo hidrometalúrgico	18
Figura 3 – Incremento na produção de ouro e prata	19
Figura 4 – Estrutura da salicilaldoxima	22
Figura 5 – Planta de extração por solvente	23
Figura 6 – Reação do equilíbrio entre a salicilaldoxima e sua forma iônica	24
Figura 7 – Teste de força da nova oxima obtida	36
Figura 8 – Reação de monoalquilação da hidroquinona	36
Figura 9 – Espectro de infravermelho do salicilaldeído obtido	37
Figura 10 – Reação de nitração do salicilaldeído com energia micro-ondas	38
Figura 11 – Espectro de RMN ^1H do 5-nitrosalicilaldeído	38
Figura 12 – Espectro de infravermelho da 5-aminosalicilaldoxima	39
Figura 13 – Cromatografia em camada fina da reação de redução do grupamento nitro	39
Figura 14 – Cromatograma da reação de redução da 5-nitrosalicilaldoxima	40
Figura 15 – Espectro de massas da 5-aminosalicilaldoxima	40
Figura 16 – Espectro de RMN ^{13}C do brometo de octila obtido a partir do n-octanol	41
Figura 17 – Espectro de RMN ^{13}C do intermediário 4-octiloxifenol	41
Figura 18 – Cromatografia em camada fina destacando a formação de um único produto na reação da monoalquilação da hidroquinona.	41
Figura 19 – Cromatografia em camada fina da reação de formilação	42
Figura 20 – Cromatografia em camada fina revelada com cloreto cúprico	43
Figura 21 – Espectro de massas da 5-octiloxi-salicilaldoxima	43
Figura 22 – Espectro de RMN ^1H da 5-octiloxi-salicilaldoxima	43
Figura 23 – Site da empres CYTEC, com a metodologia padrão de testes	44
Figura 24 – Boletim de Análises Minerais realizado no CETEM	45
Figura 25 – Documentos relativos ao depósito de pedido de patente resultante do trabalho realizado	47

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Primeira rota sintética proposta para obtenção de uma nova salicilaldoxima.	25
Esquema 2 - Reação de formilação do fenol pelo método de Reimer-Tiemann	26
Esquema 3 - Mecanismo da reação de formilação do fenol	26
Esquema 4 - Reação de nitração do salicilaldeído com energia micro-ondas	27
Esquema 5 - Procedimento para nitração e separação dos isômeros formados	28
Esquema 6 - Obtenção de oxima a partir da carbonila de aldeído	29
Esquema 7 - Redução do grupo nitro por hidrogenação catalítica	30
Esquema 8 - Obtenção do sal diazônio e sua versatilidade sintética	31
Esquema 9 - Obtenção do sal diazônio correspondente a nossa rota sintética.	31
Esquema 10 - Obtenção do fenol a partir do sal de arildiazônio	32
Esquema 11 - Segunda rota proposta para obtenção de uma nova salicilaldoxima	32
Esquema 12 - Monoalquilação da hidroquinona	33
Esquema 13 - Tentativas de obtenção da oxima a partir do salicilaldeído	34
Esquema 14 - Rota sintética proposta para obtenção de uma nova salicilaldoxima	35
Esquema 15 - Teste de Tollens, visando confirmar a presença de carbonila	42
Esquema 17 - Reação de obtenção de oxíma a partir de carbonila	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação de metais obtidos a partir dos seus respectivos minérios e o processo hidrometalúrgico utilizado	20
Tabela 2 – Valores de “força da oxima” dos extratantes comerciais e da 5-octiloxi-salicilaldoxima.	45

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

a.C.	Antes de Cristo
SX	Extração por solvente
LCD	<i>liquid crystal display</i>
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CCF	Cromatografia em camada fina
ppm	partes por milhão
RMN	Ressonância magnética nuclear
MW	Micro-ondas

RESUMO

O Brasil possui uma das maiores reservas minerais do mundo, tanto do ponto de vista quantitativo, quanto com relação à diversidade de minerais em toda sua extensão, grandes reservas de bauxita no Pará e reservas de cobalto em Goiás são exemplos inequívocos da riqueza que se aloja sobre nosso solo. Associados a estes minerais há metais com maior valor agregado, uma vez que são muito utilizados na indústria de ponta. Entretanto, o problema maior é que estes metais acabam se tornando subproduto. Uma das formas de se isolar estes metais é a extração por solvente, um dos processos hidrometalúrgicos mais eficientes no que diz respeito à seletividade dos metais complexados. Desta forma, o interesse pela síntese de substâncias orgânicas com capacidade complexante seletiva é cada vez maior. A capacidade de complexação de tais extratantes pode inclusive ser avaliada previamente por modelagem molecular.

Dada a importância dos extratantes minerais, foi realizada a síntese de uma nova salicilaldoxima, utilizando três rotas sintéticas, uma das quais, é composta por apenas duas etapas com ótimos rendimentos. A 5-octiloxi-salicilaldoxima apresentou maior eficiência na complexação com cobre quando comparado com extratantes disponíveis no mercado. Desta feita, existe a possibilidade do Brasil se tornar independente da importação deste insumo.

Palavras-chave:

1. síntese;
2. oxima;
3. extratante;
4. mineral.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos históricos

A sociedade apresenta enorme dependência dos metais, setores como construção civil; indústrias de bens de consumo; transportes de todos os modais, ferroviário, rodoviário e aquaviário não se mantêm ativos se não forem supridas as suas necessidades de metais. Mesmo que algum equipamento não seja feito de metal, foi necessária com certeza a utilização de equipamentos e ferramentas para a sua fabricação.

O histórico dos primeiros contatos do homem com os metais suscita divergências entre os arqueólogos, mas acredita-se que no Período Neolítico ou Idade da Pedra Polida vários povos vivenciaram o embrião da metalurgia, às vezes de forma accidental. O ouro e a prata foram alguns dos primeiros metais a serem descobertos, pois existiam no seu estado nativo, isto é em sua forma pura, são poucos os metais que ocorrem desta forma (FILHO, 1981). Não é só pelo seu brilho e resistência à oxidação que o ouro passou a ser um dos metais mais explorados, mas também pela sua distribuição quase que uniforme pela superfície da terra. Com relação ao cobre, algum observador astuto percebeu o seu derretimento em alguma fogueira feita sob pedras contendo minério cúprico.

Várias técnicas primitivas foram desenvolvidas no período neolítico, pois é quando surgem as primeiras cidades. Quando isto aconteceu o campo viu a necessidade de produzir alimentos para a cidade. A ceifa que antes era confeccionada de madeira e sílex, quebrando com frequência e interrompendo, assim, a colheita, passou a ser feita de metal, aumentando a eficiência na colheita de alimentos. Era a transição da Idade da Pedra para a Idade dos Metais.

Dada a importância dos metais para a humanidade, o limiar do tempo entre a pré-história e a história foi definido como Idade dos Metais, dividido entre Idade do Cobre, Idade do Bronze e Idade do Ferro. Cada um destes períodos é marcado por situações e processos que remetem a descoberta ou isolamento destes metais. O cobre foi o primeiro metal a ser explorado, devido a sua quantidade e também pelo fato de ser facilmente martelado lhe conferindo endurecimento e dando lhe forma de utensílio.

Por volta de 4000 a.C. surge a primeira liga metálica, feita entre cobre e arsênio, posteriormente o arsênio foi substituído por estanho, conferindo maior dureza e resistência quando comparado ao cobre. Os egípcios já distinguiam as temperaturas de

fusão de alguns metais, possibilitando-lhes a construção dos primeiros altos-fornos, e as primeiras técnicas de molde e fundição (RONAN, 2001). O ferro só foi utilizado em maior quantidade quando se descobriu uma maneira de extraí-lo do seu minério. Aquecendo o minério bruto em fornos primitivos, a “ganga” (impureza com menor ponto de fusão) era removida, restando uma mistura menos complexa com aspecto de esponja, a qual era trabalhada na bigorna, obtendo-se a partir daí diversas ferramentas e utensílios. Com relação a outros metais, na América Central os nativos utilizavam objetos de adoração, feitos com amálgama (liga) de mercúrio e com relação a prata, os Incas já contavam com um complexo sistema de aproveitamento deste metal (CHASSOT, 1994).

Ao longo da história, as civilizações que dominavam técnicas de isolamento ou tratamento dos metais se firmaram como impérios. Como exemplo, cita-se que 220 anos antes de Cristo a região da Gália (compreende hoje o território da França e algumas partes da Bélgica, Alemanha e Itália) foi ocupada pelos romanos, porque já conheciam o tratamento térmico de metais, de modo que, suas espadas eram mais resistentes. O tratamento térmico que os romanos utilizavam nesta época, se refere à têmpera, que é o resfriamento brusco da espada após ser moldado com ferro fundido. Nas chamadas guerras médicas, os conflitos entre Grécia e Pérsia, chegaram ao fim quando os gregos através de uma técnica chamada revenido, passaram a produzir lanças, espadas e chisels com caráter dúctil e com alguma elasticidade, conferindo excepcional resistência a estas armas. O histórico da supremacia de nações firmadas com o domínio das técnicas atravessa o tempo, tanto que recentemente, por volta de 1940, os Estados Unidos não pouparam esforços para desenvolverem técnicas hidrometalúrgicas para obtenção de urânio, usado para a produção da bomba, que foi lançada sobre Hiroshima e Nagasaki (HABASHI, 1999).

Os conhecimentos acerca de técnicas metalúrgicas são apontados em tratados importantes como o *Pyrotechnia* escrito por volta de 1530. Além deste, outros dois tratados foram importantes para a divulgação de tais técnicas, um escrito por Lazarus Ercker (1574), e *De re metálica* de Gerog Bauer (1555). Deste modo, a metalurgia se define como uma tecnologia de extração de metais dos minérios, e como ciência se caracteriza a partir do século XVIII.

1.2 Processos de isolamento e obtenção dos metais

Os três processos utilizados para se isolar ou purificar os metais são: pirometalurgia, hidrometalurgia e eletrometalurgia (Figura 1). O primeiro é o mais antigo, o processo consiste no uso da temperatura para se obter o metal livre, com o aquecimento do minério para provocar reações de decomposição e eliminação de substâncias voláteis. Estes procedimentos recebem os nomes de calcinação e ustulação. Os processos hidrometalúrgicos como o próprio nome sugere, ocorrem em meio aquoso, e os eletrometalúrgicos são utilizados na extração, mas principalmente no refino de metais. A eletrometalurgia consiste na dissolução do metal sob a forma de íons metálicos que, submetidos a um campo elétrico, os íons positivos são atraídos para o eletrodo negativo (cátodo), onde captam elétrons e se depositam sob a forma de átomos neutros (FILHO,1981).

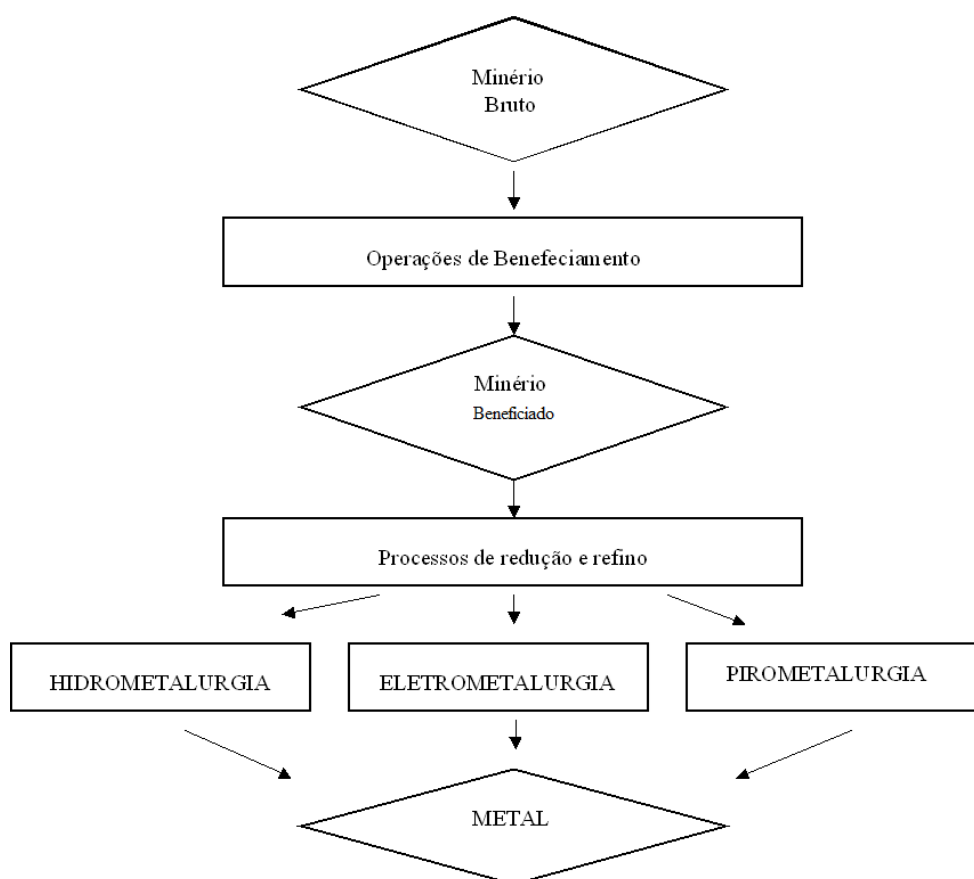


Figura 1. Processo simplificado para obtenção de metal a partir do minério bruto.

1.2.1 Processos hidrometalúrgicos

O termo hidrometalurgia (Figura 2) designa processos de extração de metais nos quais a principal etapa de separação metal-ganga envolve reações de dissolução do mineral-minério em meio aquoso. As aplicações tradicionais da hidrometalurgia incluem a produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, cobre, titânio, terras-raras, dentre outros (CIMINELLI, 2006), e são muito úteis quando o metal a ser extraído está presente em baixo teor nos minérios e quando se busca diminuir custos, pois o custo com energia elétrica é menor se comparado com os processos eletrometalúrgicos ou com combustível, se comparado com processos pirometalúrgicos. Talvez a solução usada em processos hidrometalúrgicos mais antiga que se tem notícia seja a água-régia, que é uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção de 1:3. Esta mistura foi desenvolvida pelo alquimista árabe Jabir (Geber), por volta do ano 721. Os dois primeiros processos hidrometalúrgicos foram a cianidação e o Processo Bayer, os quais propiciaram um grande aumento na produção de ouro e alumínio, respectivamente (HABASHI, 1999).

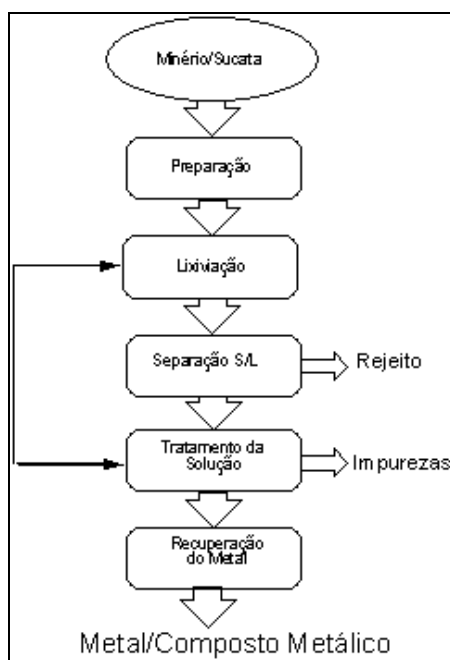


Figura 2. Principais etapas do processo hidrometalúrgico.

A solubilidade do ouro e da prata em soluções básicas de cianeto já era conhecida pelos químicos desde o século XVIII, porém a partir de 1887, McArthur e Forrest aplicaram esta técnica em minérios e a mesma se espalhou pelo mundo, contribuindo com

um incremento mundial na produção de ouro e prata (Figura 3). Embora seja uma técnica relativamente simples, é bom lembrar que nem todos os minérios de ouro são susceptíveis a esta técnica. Além do mais, os cianetos são tóxicos a todo tipo de vida animal, porque inibem o metabolismo do oxigênio. Mas o maior problema na utilização de cianetos consiste no lançamento dos efluentes resultantes de processos em larga escala em mananciais hídricos, resultando em altos níveis de concentração, infligindo efeitos altamente danosos à vida aquática, em especial aos peixes. (SOUZA & LINS, 1989).

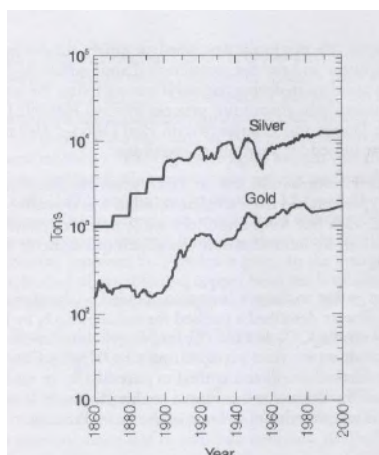


Figura 3. Incremento na produção de ouro e prata devido ao processo de cianetação (HABASHI, 1993).

Dentre os países que hoje se distinguem como grandes produtores de metais via processos hidrometalúrgicos, bem como grandes exportadores de tecnologia têm-se a Austrália e o Canadá. (CIMINELLI, 2006).

Na tabela a seguir exemplos de aplicações de processos hidrometalúrgicos (Tabela 1)

Tabela 1. Relação de metais obtidos a partir dos seus respectivos minérios e o processo hidrometalúrgico utilizado.

Metal	Minério	Preparação	Lixiviação	Tratamento do Licor/Recuperação do Metal
Al	Bauxita	Britagem e moagem	Sob pressão com NaOH	Precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$, calcinação, eletrólise em banhos de sais fundidos
Cu	Minérios oxidados	Britagem e moagem	Com H_2SO_4	-
	Baixo teor, parcialmente oxidado	-	Em pilhas	Extração por solventes, seguida de eletrorrecuperação
	Concentrados	Flotação	Lixiviação em autoclaves	-
Au, Ag	Nativo e associado a sulfetos	Britagem, moagem, concentração gravítica, flotação	Com NaCN e injeção de ar	Precipitação com Zn ou adsorção em carvão ativado
	Minérios refratários: ouro ocluso em sulfetos	Bioxidação, ustulação ou oxidação em autoclaves	-	Cementação com Zn ou Eletrorrecuperação
Zn	Sulfetado (ZnS)	Britagem, Moagem	Com H_2SO_4	Precipitação do ferro e cementação de metais como Cu, Cd, Ni com Zn.
	Silicatos	Flotação, ustulação do ZnS	-	Eletrorrecuperação
Ni, Co	Lateritas	Britagem, moagem, pré-redução	Amoniacal ou sob pressão com H_2SO_4	Precipitação como carbonatos, dissolução ácida, Extração por Solvente, Eletrorrecuperação.

Fonte: (FILHO, 1981).

1.2.2 Extração por Solvente-SX.

O tratamento do licor obtido na etapa de lixiviação envolve processos tais como: precipitação, adsorção em carvão ativado ou em resinas poliméricas de troca iônica e extração por solvente – SX. O primeiro processo de extração por solvente como aplicação

em operações de refino foi direcionado para a obtenção do urânio e se iniciou por volta de 1940. Vinte anos depois, o cobre também era obtido através de operação com extração por solvente.

A maioria dos elementos da tabela periódica podem hoje ser recuperados por extração por solvente. Entre os anos de 1995-2005, os metais mais citados na literatura relacionados a este tipo de extração são: metais alcalinos (Rb, Cs); alcalinos terrosos (Be, Mg, Ca); metais de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg); metais raros (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, As, Bi, Se, Te); metais preciosos (Au, Ag, Ru, Ir, Pt, Pd, Rh); actinídeos (U, Th); lantanídeos (RITCEY, 2006). Esta é hoje uma das principais técnicas de separação, purificação e recuperação de metais, a qual vem sendo muito utilizada em escala industrial para metais terras-raras (YIN, *et al.*, 2010; HIRAI *et al.*, 2003). O processo consiste na adição de uma solução contendo uma substância orgânica (extratante) e um solvente orgânico a solução aquosa contendo diferentes metais, com o intuito de extrair o metal de interesse da fase aquosa para a fase orgânica. Esta técnica é baseada no coeficiente de partição de complexos organometálicos, em misturas heterogêneas compostas de uma fase aquosa, onde está presente o metal de interesse (podendo ser um efluente líquido ou uma lixívia a partir de resíduos sólidos ricos em determinado metal), e uma fase orgânica composta de um extratante (substância orgânica com alto poder de complexação de metais), de aditivos como agentes de transferência de fase, tensoativos e o solvente que completa a fase orgânica (COUTO, 1999). Depois deste processo o metal é recuperado obtendo-o na sua forma pura (GUPTA, 1990).

Em especial os processos de extração por solvente são muito úteis para minérios que apresentam misturas de metais, por exemplo, em uma mistura de nitratos de alumínio e ferro, o alumínio é separado através de uma mistura de extratantes conhecidos como DNNSA e EHPA. A separação do cobalto e níquel se faz através dos extratantes LIX63 e CYANEX 272. Já o gálio pode ser extraído de misturas complexas de minérios de alumínio através dos extratantes TTA e TOPO. (RITCEY, 2006).

Uma substância orgânica atuará como extratante se possuir como propriedades: Eficiência em termos de seletividade para o metal e velocidade de transferência de fase;

Baixa solubilidade em água, tanto na forma livre como na forma complexada; Estabilidade na fase orgânica; Fácil recuperação do metal de interesse.

As salicilaldoximas, estrutura vista na figura 4, são exemplos de extratantes usados nesses processos, pois o metal é complexado entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio. A densidade de carga nessa região pode ser influenciada pelos grupamentos R na molécula (FIAD, 2000).

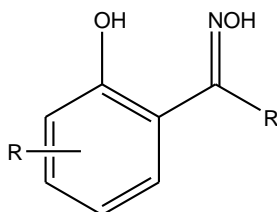


Figura 4. Estrutura da Salicilaldoxima

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste projeto foram:

- A síntese de uma nova salicilaldoxima, desenhada com base em estudos de modelagem;
- A realização do teste de eficiência desta oxima frente a extratantes comerciais;
- A síntese desta salicilaldoxima com reagentes grau técnico.

3. JUSTIFICATIVA

Sintetizar novos extratantes, capazes de recuperar uma série de metais é um importante passo para a autossuficiência do país em relação aos processos de extração por solvente. ‘

Preparar extratantes para cobre, níquel, molibdênio, germânio, paládio, gálio, zinco e terras raras é fundamental para a economia nacional, pois metais com alto valor agregado dificilmente são encontrados livres de outros metais e impurezas. E uma das formas de se obtê-los é através de extração por solvente.

O interesse por gálio tem crescido muito ultimamente, devido às suas propriedades opto-eletrônicas, que, em algumas aplicações, substitui com vantagens o silício, já que o arseneto de gálio é cinco vezes mais rápido do que o silício, no que se refere à propriedade de emitir ou detectar luz (COUTO, 1999). Porém minerais ricos em gálio são raros, consequentemente é quase sempre recuperado industrialmente como subproduto do processamento da bauxita. Assim como o cádmio que se encontra associado ao sulfureto de zinco, existem outras associações como cobalto-níquel; nióbio-tântalo; plutônio-urânio.

O processo de extração por solventes (Figura 5) apresenta muitas vantagens, dentre as quais, a seletividade na recuperação de uma gama de metais, além de apresentar eficiência na recuperação destes metais em lixos eletrônicos, poupando o meio ambiente e mantendo continua a produção destes equipamentos. No caso baterias de celular, um levantamento feito na década passada mostrou que 80 % eram de níquel/cádmio contra 18 % de hidreto metálico/óxido de níquel e 2% de íons lítio. As últimas baterias citadas representam risco ao meio ambiente, porém menor que as baterias de níquel/cádmio (BOCCHI *et al*, 2000). Estes metais podem ser recuperados por extração por solventes.



Figura 5. Planta de extração por solvente, Fonte: CETEM

Não é exagero falar que em um computador se encontra uma tabela periódica. Em celulares e computadores o número de elementos usados pode chegar a 40, dos quais muitos são metais pesados. Alguns desses metais podem estar em “risco de extinção”, pois especialistas afirmam que índio, neodímio e lítio estão com reservas próximo de serem esgotadas. Por isso, estudos que visam a maximização da eficiência extração e recuperação

destes metais são importantes. O Programa das Nações Unidas para o meio ambiente em 2012, chamou a atenção para o risco da extinção de uma série de metais (REDAÇÃO DO SITE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2010).

Além das terras-raras que podem ser obtidas por processos de extração por solvente, o nióbio é outro elemento que pode impulsionar a economia brasileira, pois o Brasil detém 97 % da produção mundial (Araxá e Catalão possuem as maiores minas), dos quais 80 % são exportados para os Estados Unidos. As propriedades do nióbio interessantes para a tecnologia de ponta são: Resistência a baixas temperaturas e alta pressão; otimiza o uso do aço; poderoso agente anticorrosivo; elasticidade e flexibilidade, usado também na produção de aço inoxidável e cerâmicas eletrônicas e recentemente na produção de supercondutores (NOGUEIRA, 2010).

Na formação de complexos de coordenação há diversos fatores que influenciam a eficiência da reação, dentre os quais podemos destacar a densidade de carga negativa no sítio da molécula que ataca o metal, conforme a teoria de Lewis para reações ácido-base (CHAGAS, 2000). As hidroximas aromáticas são um exemplo de compostos que podem agir como extratantes de metais a partir da formação de complexos (SOMASUNDARAN, 1987). Na salicilaldoxima, este efeito é aumentado devido a uma concentração de carga na região entre a hidroxila fenólica e o átomo nitrogênio, conforme ilustra a Figura 6.

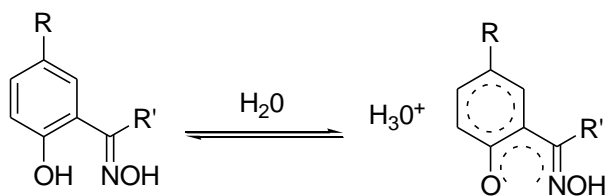


Figura 6. Reação do equilíbrio entre a salicilaldoxima e sua forma iônica.

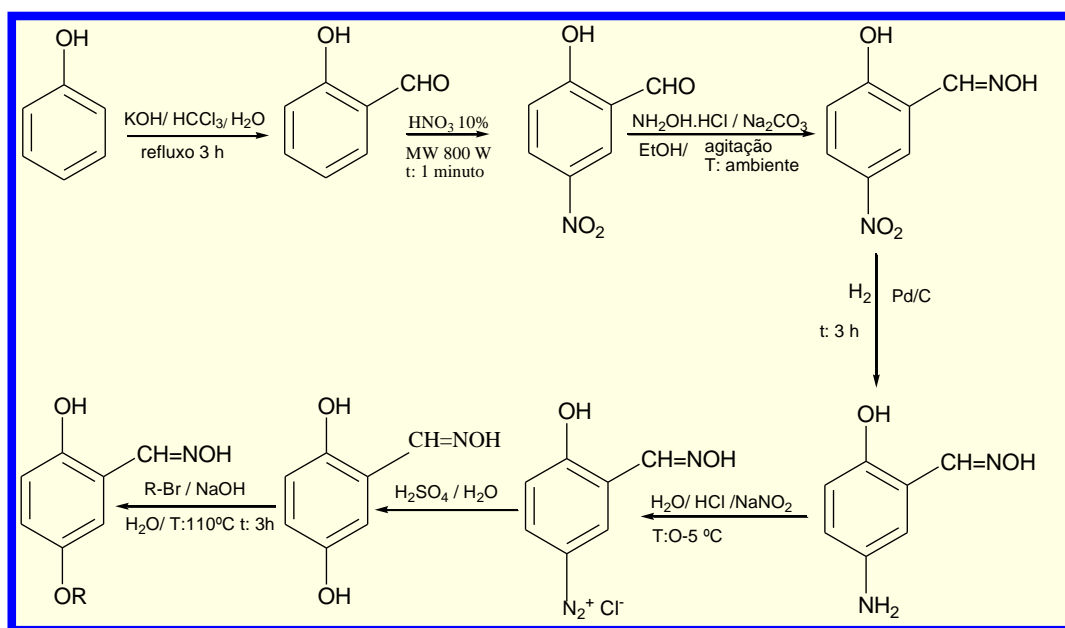
Dependendo dos substituintes (representados na Figura 1 por R e R'), esta propensão à formação de complexos pode ser maximizada. No trabalho realizado por Elaine Fiad (FIAD, 2000), foram comparadas as densidades de carga da salicilaldoxima utilizando-se vários substituintes em diferentes posições com o software HyperChem 5.1, e chegou-se a quatro compostos com os valores mais significativos: 3-heptil-7-metoxi-salicilaldoxima, 5-nonil-7-metoxi-salicilaldoxima, 5-dodecil-7-metoxi-salicilaldoxima e 3-heptoxi-4-metilamino-7-metoxi-salicilaldoxima.

Resumindo, dada a necessidade de aprimorar técnicas e obter novos extratantes para isolar metais de alto valor econômico, bem como a expansão de plantas de extração por solvente (ROBINSON *et. al.* 2003) e estudos de modelagem molecular justificam esse projeto.

4. METODOLOGIA

4.1. Primeira rota sintética

A escolha da rota sintética para obtenção de uma nova oxíma foi baseada em pesquisas em diversos bancos de dados, principalmente explorando a ferramenta Science Finder. Em um primeiro momento, a rota sintética escolhida foi a que segue (Esquema 1), cada etapa será posteriormente detalhada:



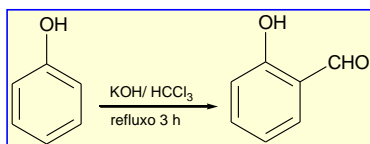
Esquema 1. Primeira rota sintética proposta para obtenção de uma nova salicilaldoxima.

4.1.1. Reação de formilação

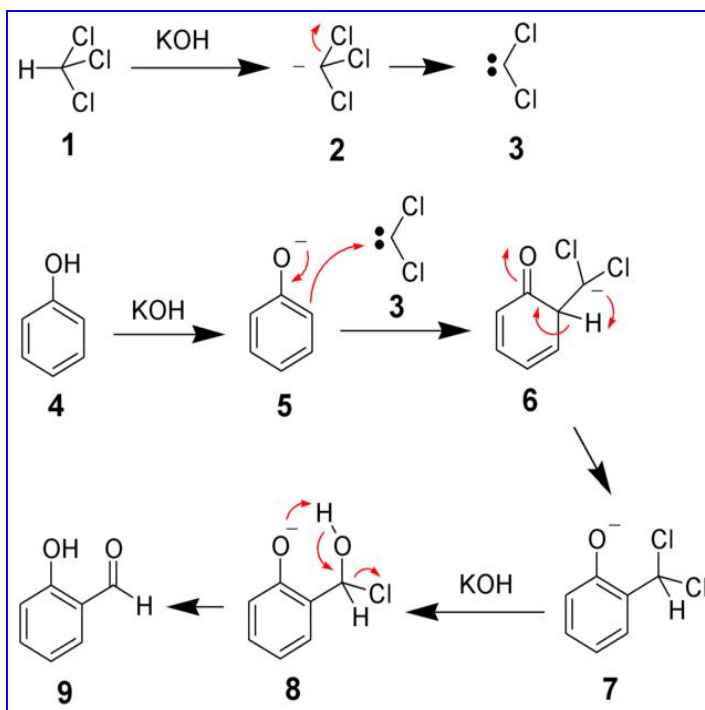
60 gramas de hidróxido de sódio foram solubilizados em 100 mL de água, em seguida 28 gramas de fenol foram adicionados mantendo a agitação e iniciando o refluxo, 50 mL de clorofórmio foram adicionados por gotejamento através de um funil de adição, A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina, finalizando pela neutralização

do meio, extração com acetato de etila, utilização de sulfato de sódio para secagem, e evaporação em vácuo.

A primeira etapa desta rota sintética foi a reação de formilação do fenol (Esquema 2), de modo a obter o intermediário 2-hidroxi-benzaldeído ou salicilaldeído, pois o objetivo final consiste na síntese de salicilaldoxímas. Sabe-se que oxímas são obtidas a partir da reação entre carbonila e hidroxilamina (VOLLHARDT, 2004). A reação ocorre entre o fenol, um material de partida de baixo custo, em meio fortemente básico, com a utilização de clorofórmio. É uma reação que ocorre via carbeno, onde o dicloro carbeno, reage com o fenol, rico em elétrons, (Esquema 3) esta reação recebe o nome de Reimer-Tiemann, pois foi desenvolvida pelos pesquisadores Karl Ludwig Reimer e Ferdinand Tiemann.



Esquema 2. Reação de formilação do fenol pelo método de Reimer-Tiemann.

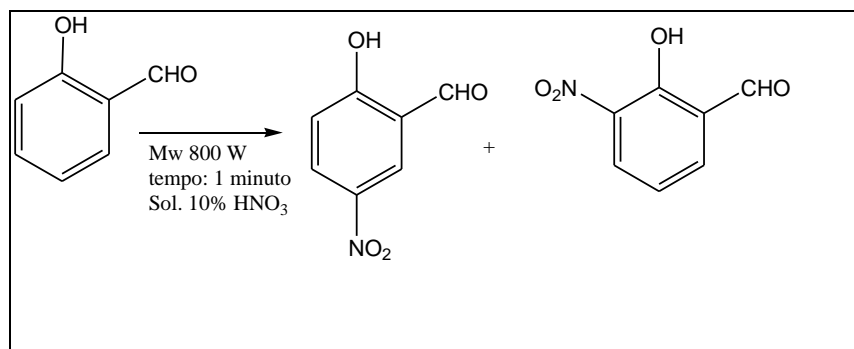


Esquema 3. Mecanismo da reação de formilação do fenol

4.1.2 Reação de nitração com energia micro-ondas

As reações de nitração aromática fazem parte do conjunto de reações classificadas como substituição eletrofílica aromática. Tradicionalmente, são feitas a partir de um substrato aromático e uma mistura de ácido sulfúrico 98% e ácido nítrico 65% (mistura sulfonítrica). Inicialmente, ocorre uma reação ácido-base entre H_2SO_4 e HNO_3 que leva à formação do íon nitrônio (NO_2^+), espécie eletrofílica responsável pela reação de substituição eletrofílica aromática (MCMURRY, 2012). Porém, dado ao excesso de ácido, estas reações podem representar riscos de acidente, ou ainda corrosão do reator em escala industrial, além de problemas relacionados às questões ambientais. Uma das preocupações deste trabalho, e do grupo em que o mesmo foi desenvolvido é a redução e o descarte correto de resíduos, por isso, esforços foram feitos neste sentido, e um dos resultados alcançado nesta etapa, onde se obteve altos rendimentos na etapa de nitração, sem a utilização do ácido sulfúrico.

A etapa de nitração do salicilaldeído (Esquema 4) foi desenvolvida com o uso de energia micro-ondas e uma solução a 10% de ácido nítrico no período de 1 minuto. A mesma reação foi proposta como um experimento para alunos de graduação em disciplinas experimentais, e resultou em um artigo publicado na revista química nova (TEIXEIRA *et al*, 2010). A partir deste exemplo, observa-se que a utilização de energia micro-ondas em síntese orgânica apresenta várias vantagens (LINDSTROM, 2001).



Esquema 4. Reação de nitração do salicilaldeído com energia micro-ondas

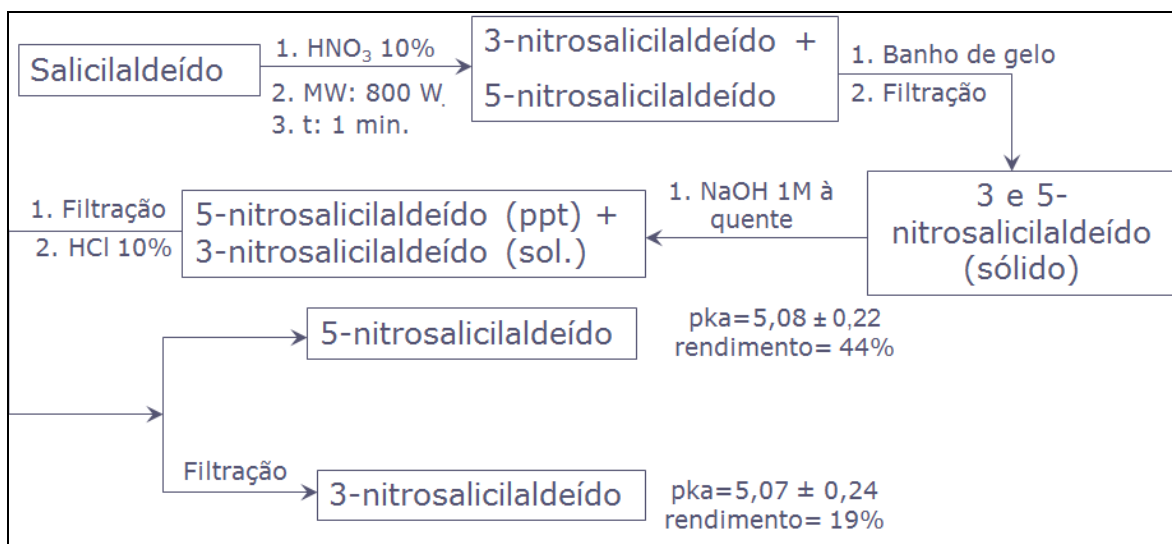
As vantagens do uso de micro-ondas em reações químicas:

- Redução do tempo de reação;

- Aumento do rendimento e pureza dos produtos;
- Redução de reações colaterais;
- Eliminação ou redução do uso de solventes;
- Menor decomposição térmica;
- Aumento da seletividade

Etapa de separação dos isômeros 3 e 5 nitrosalicilaldeído

Essa etapa foi realizada por mudança de pH do meio, ou seja a mistura dos dois isômeros foi solubilizada numa solução de hidróxido de sódio a quente, e deixou-se esfriar, de modo que apenas o isômero 5-nitrosalicilaldeído precipitou, em seguida foi feita a filtração, e por fim, a protonação de ambos os isômeros com uma solução de ácido clorídrico, seguindo o esquema abaixo (Esquema 5):



Esquema 5. Procedimento para nitração e separação dos isômeros formados.

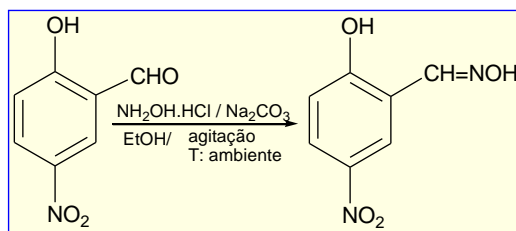
4.1.3 Obtenção de oximas

Neste trabalho 10 mmol de carbonato de sódio é solubilizado em 30 mL de etanol junto com 20 mmol de cloridrato de hidroxilamina e 10 mmol de 5-octiloxi-salicilaldeído, a agitação é contínua por 8 horas, evaporando-se parte do etanol no final da

reação e adicionando-se água gelada, de modo que ocorre a precipitação da 5-octiloxi-salicilaldoxima, restando somente filtrá-la.

A reação entre carbonilas de aldeídos ou cetonas com hidroxilamina apresenta como produto oxímas (VOLLHARDT, 2004), que são importantes intermediários em síntese orgânica, e também apresentam diversas atividades biológicas como, por exemplo, como fungicidas e herbicidas, quase sempre se apresentam como sólidos cristalinos.

Dentre as metodologias descritas na literatura visando a obtenção de oximas, podemos citar a reação entre o salicilaldeído com hidroxilamina, água e ácido perfluorheptanóico, tal síntese ocorre com transferência de fase (OSADCHENKO & TOMILOV, 2002). Uma metodologia apresentada por FAZELI e colaboradores foi a oximação de aldeídos livre de solvente (FAZELI, et. al, 2007); ou por ainda a utilização do salicilaldeído em meio levemente básico utilizando etanol como solvente (Esquema 6) (STOKKER, 1983).



Esquema 6. Obtenção de oxima a partir da carbonila de aldeído.

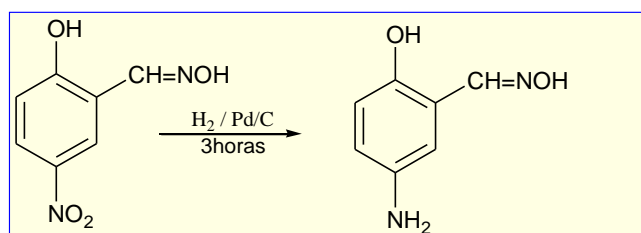
4.1.4 Redução do grupamento nitro usando hidrogenação catalítica.

A necessidade de obter um grupamento diazônio, o qual oferece versatilidade sintética, levou a redução do grupamento nitro. A metodologia escolhida foi a redução utilizando hidrogenação catalítica, já que apresenta alto rendimento, além de ser uma reação limpa, evitando a formação de subprodutos.

0,5 gramas de salicilaldeído foram solubilizados em cerca de 15 mL de acetato de tila, acrescentado 0,10 equivalentes de Pd/C 10%, levando ao hidrogenador à pressão de 30 psi por cerca de 3 horas.

Dentre outras metodologias para redução do grupamento nitro que foram realizadas cita-se a redução com ferro em meio ácido ou a utilização de cloreto de estanho e argila K-

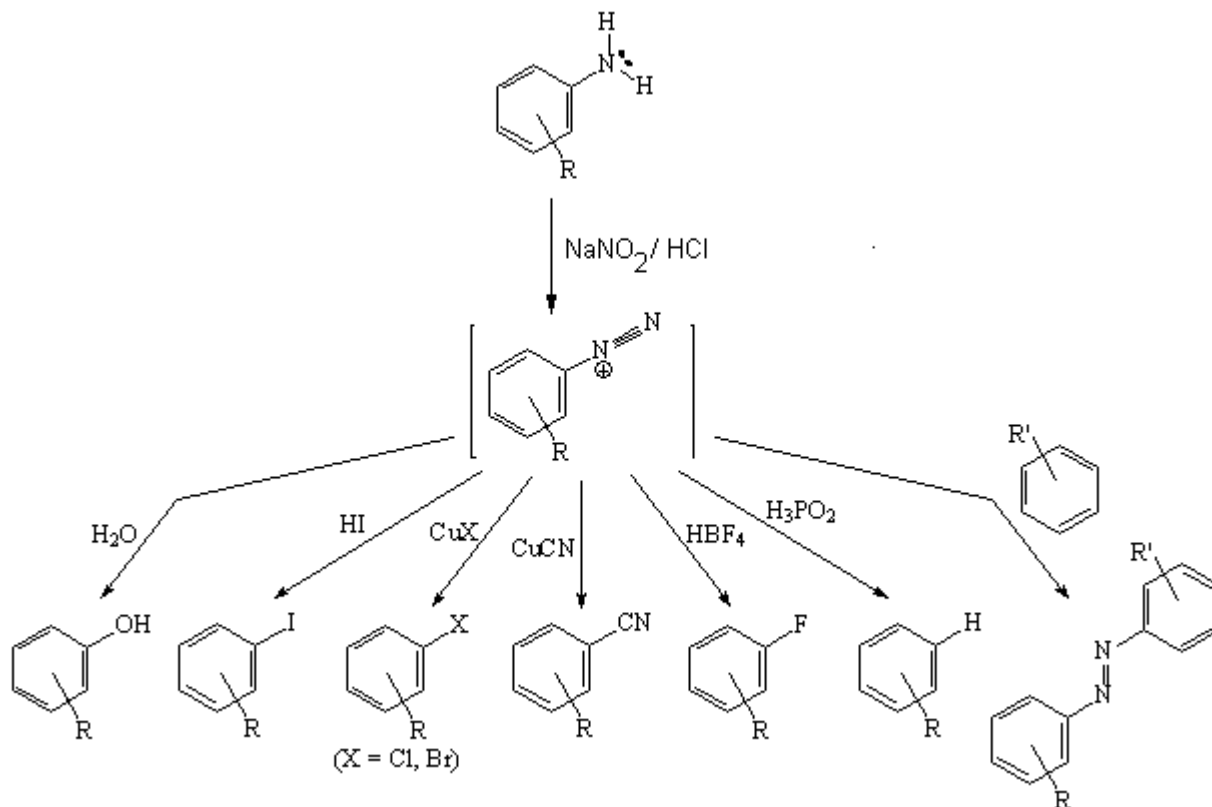
10 sob energia micro-ondas (VASS, 2001), mas a que apresentou melhor rendimento foi a hidrogenação catalítica (Esquema 7).



Esquema 7. Redução do grupo nitro por hidrogenação catalítica.

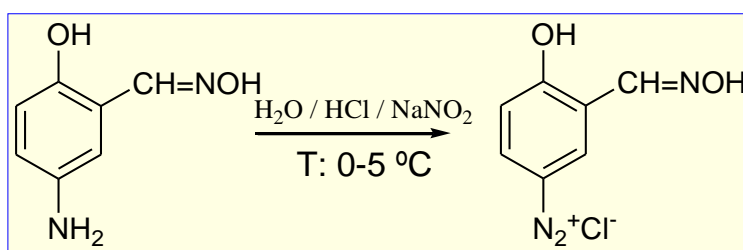
4.1.5 – Obtenção do do sal diazônio

As arilaminas primárias, assim como as alquilaminas primárias, formam sais do íon diazônio na nitrosação. Porém, somente os sais de arildiazônio são consideravelmente estáveis, e podem ser armazenados em solução aquosa entre 0 – 5 °C por um curto período de tempo. Os íons arildiazônio sofrem uma variedade de reações (Esquema 8), pois o nitrogênio molecular age como um grupo de saída e é substituído por outro átomo ou grupo (CAREY, 2011).



Esquema 8. Obtenção do sal diazônio e sua versatilidade sintética.

O sal de arildiazônio correspondente ao nosso estudo foi obtido, a partir das condições seguintes (Esquema 9).

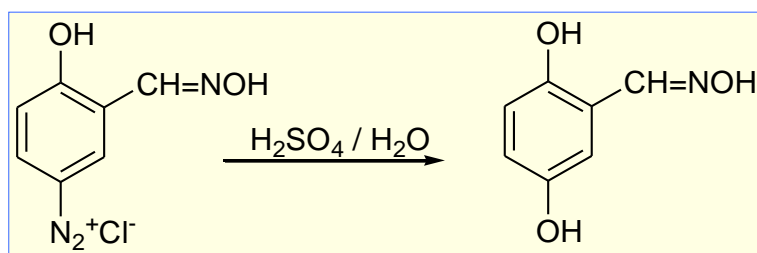


Esquema 9. Obtenção do sal diazônio correspondente a nossa rota sintética.

4.1.6 – Obtenção do fenol a partir do sal de diazônio

Uma reação importante dos íons arildiazônio é a conversão em fenóis (Esquema 10). A solução aquosa ácida na qual o sal diazônio é preparado produz o fenol diretamente. Um cátion arila provavelmente é gerado e depois capturado pela água que age como um

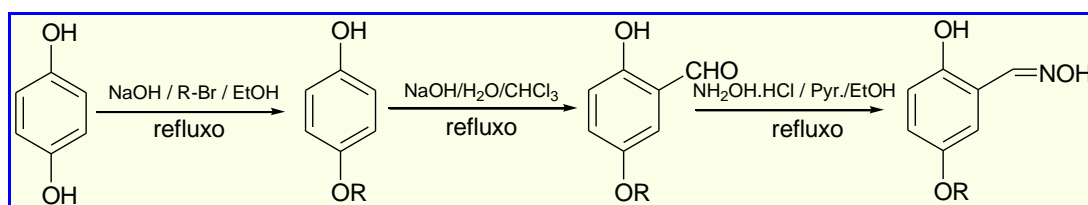
nucleófilo (CAREY, 2011). Porém, esta etapa produziu uma mistura complexa de difícil elucidação, acarretando esforços que resultou numa segunda rota sintética.



Esquema 10. Obtenção do fenol a partir do sal de arildiazônio

4.2 Segunda rota sintética

Partindo da hidroquinona como material de partida (Esquema 11). A primeira etapa é uma reação de alquilação com brometo de octila, a obtenção deste haleto está apresentada no item 4.2.1.



Esquema 11. Segunda rota proposta para obtenção de uma nova salicilaldoxima.

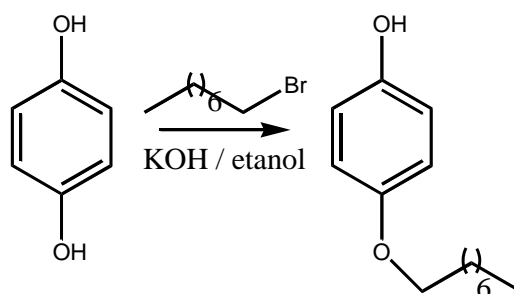
4.2.1. obtenção do haleto de alquila

Síntese do 1-bromo-octano:

A metodologia escolhida para obtenção do 1-bromo-octano e que pode ser realizada para haletos com cadeias de diferentes tamanhos é descrita no *Organic Syntheses* (KAMM e MARVEL, 1941). Em um balão de 500 mL, 161 mL de ácido bromídrico, 34 mL de ácido sulfúrico e 87 mL de octanol foram colocados em aquecimento de refluxo por 6 horas. Após este período, as duas fases foram separadas, e a fase superior (orgânica) foi lavada com água e solução diluída de carbonato de sódio até a obtenção de pH próximo a 7. Por último, à fase orgânica foi adicionado cloreto de cálcio para remoção de água residual.

4.2.2. Reação de monoalquilação da hidroquinona

Uma vez, tendo obtido o haleto de octila, foi realizada a monoalquilação da hidroquinona, com rendimentos satisfatórios. A reação foi realizada em meio básico com a hidroquinona e o haleto de octila (Esquema 12) (LIU, J. *et. al.*, 2006).



Esquema 12. Monoalquilação da hidroquinona.

Em um balão de 250 mL de 3 bocas foram dissolvidos 5,6 gramas de hidróxido de potássio (100 mmol) em 100 ml de etanol 77% v/v. Em seguida foi adicionado 5,5 g de hidroquinona (50 mmol). A esta solução adiciona-se, gota a gota 7 mL de bromooctano (40 mmol) foi solubilizado em 10 mL de etanol. A mistura foi mantida em aquecimento sob refluxo por 5 horas. Em seguida deixou-se a mistura esfriar até a temperatura ambiente. À mistura foi acrescentada 250 mL de solução de ácido clorídrico 1 M. O produto (4-octiloxi-fenol) na forma de um sobrenadante foi filtrado. A solução obtida da filtração foi extraída com acetato de etila buscando-se aumentar o rendimento. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e concentrada à pressão reduzida em evaporador rotatório. Nas reações realizadas, o rendimento se manteve abaixo de 50%.

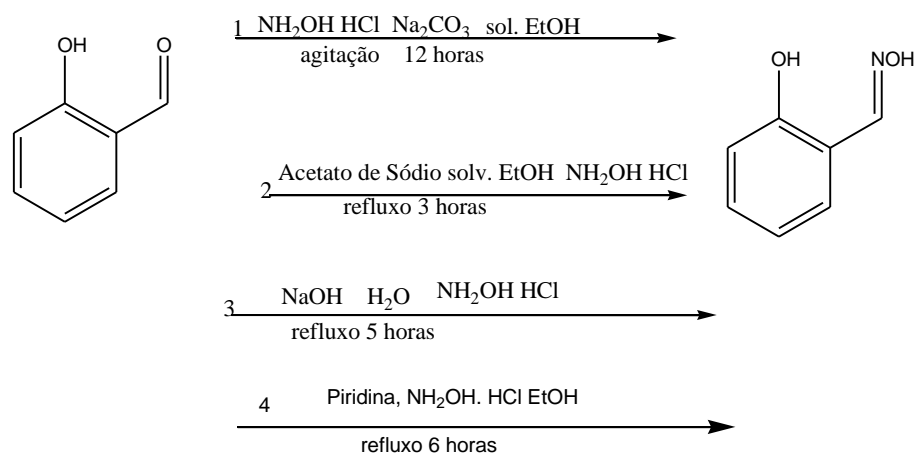
4.2.3 Reação de formilação com a hidroquinona monoalquilada

A segunda etapa corresponde a uma reação de formilação, seguindo a metodologia de Reimer-Tiemann, essa etapa ocorre sob refluxo em meio básico com o gotejamento de clorofórmio. Foram solubilizados 30 mmol de hidróxido de sódio em 50 ml de água, em

seguida adicionou-se 9 mmol de 4 octiloxi-fenol. A reação foi aquecida, logo após o início do refluxo foram adicionados 60 mmol de clorofórmio e manteve-se o refluxo por mais 8 horas. Após a reação atingir a temperatura ambiente, acidificou-se fortemente e se extraiu com éter, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e o solvente foi evaporado no rota-evaporador, e posteriormente recuperado e reutilizado.

4.2.4 Obtenção da oxima

Foram realizadas algumas tentativas de estudar a variação da base utilizada na reação de obtenção da oxima a partir de uma carbonila aldeídica, para tal foi usado como modelo o salicilaldeído (Esquema 13).

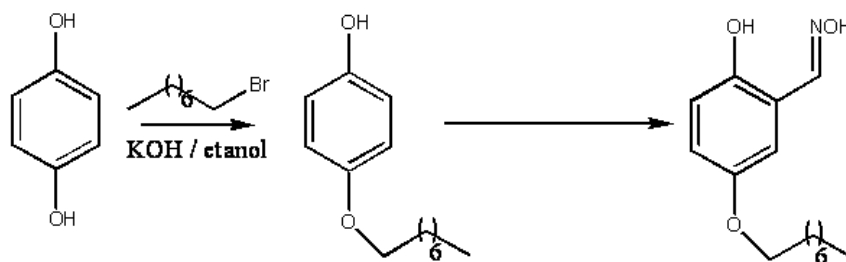


Esquema 13. Tentativas de obtenção da oxima a partir do salicilaldeído.

Dentre todas as tentativas, a metodologia adotada foi a primeira, apresentando rendimento por volta de 70%.

4.3 Terceira rota sintética

Como na segunda rota sintética a reação de formilação, para obtenção do aldeído apresentou rendimento abaixo de 50%, foi proposta então um terceira rota sintética (Esquema 14).



Esquema 14. Rota sintética proposta para obtenção de uma nova salicilaldoxima.

A primeira etapa já foi apresentada no item 4.2.2, e se refere a monoalquilação da hidroquinona, a segunda etapa faz parte de uma patente depositada em julho de 2011, e por isso as condições não serão apresentadas.

4.4. Teste de força da oxíma

Após a obtenção da 5-octiloxi-salicilaldoxima, a mesma foi testada frente aos extratantes comerciais LIXs. O primeiro teste foi realizado é o teste de força da oxíma, seguindo metodologia no site da empresa CYTEC. (CYTEC, 2011) Observando a estequiometria de dois mols de oxíma em solução de tolueno para cada mol de cobre. Em seguida foi feita uma titulação com solução padrão de hidróxido de sódio. A partir dessa informação foi possível estimar a concentração de cobre complexada. O mesmo teste foi realizado para os extratantes comerciais LIXs. Em seguida se realizou a determinação da concentração de cobre por absorção atômica tanto da fase aquosa com cobre residual, quanto da fase orgânica estimando a concentração de cobre complexado (Figura 7).

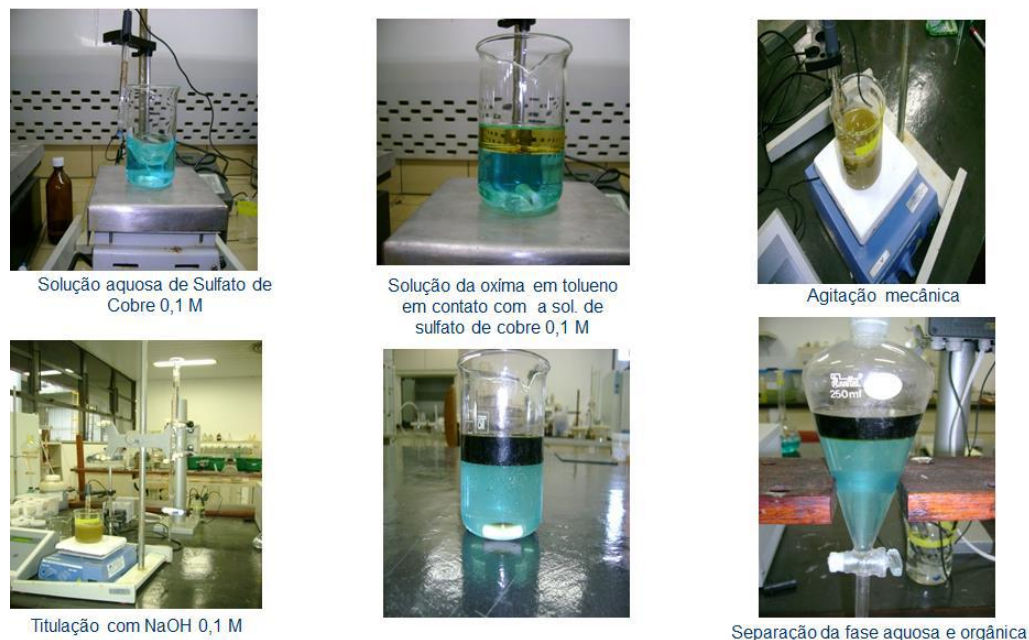


Figura 7. Teste de força da nova oxima obtida.

4.5 Síntese em maior escala com reagentes grau técnico

Como havia a pretensão de patentear o processo e a nova molécula, e por entender que as reações seriam feitas em escala industrial, foi realizada reações com solvente grau técnico, entre eles, solventes como etanol, tolueno, e bases (KOH). Os rendimentos das reações se mantiveram satisfatórios, levando a conclusão que a síntese proposta é viável também em escala industrial, inclusive as primeiras etapas foram realizadas em escala considerável, passando para centenas de gramas, necessitando da utilização de agitação mecânica (Figura 8).



Figura 8. Reação de monoalquilação da hidroquinona.

5. Resultados e discussão

5.1. Resultados da primeira rota sintética.

A obtenção de uma nova saliciladoxima foi realizado por uma rota sintética curta, prática e eficiente em apenas duas etapas (Esquema 14), porém ao longo do projeto outras duas rotas foram pensadas e executadas.

5.1.1 Síntese do 2-hidroxi-benzaldeído (salicilaldeído)

Na primeira rota, o material de partida era o fenol, o qual foi submetido a uma reação de Reimer Tieman, e a partir do espectro de infravermelho (Figura 9) abaixo, é possível observar a presença de uma banda referente ao grupamento da carbonila por volta de 1700 cm^{-1} . Rendimento: 55%.

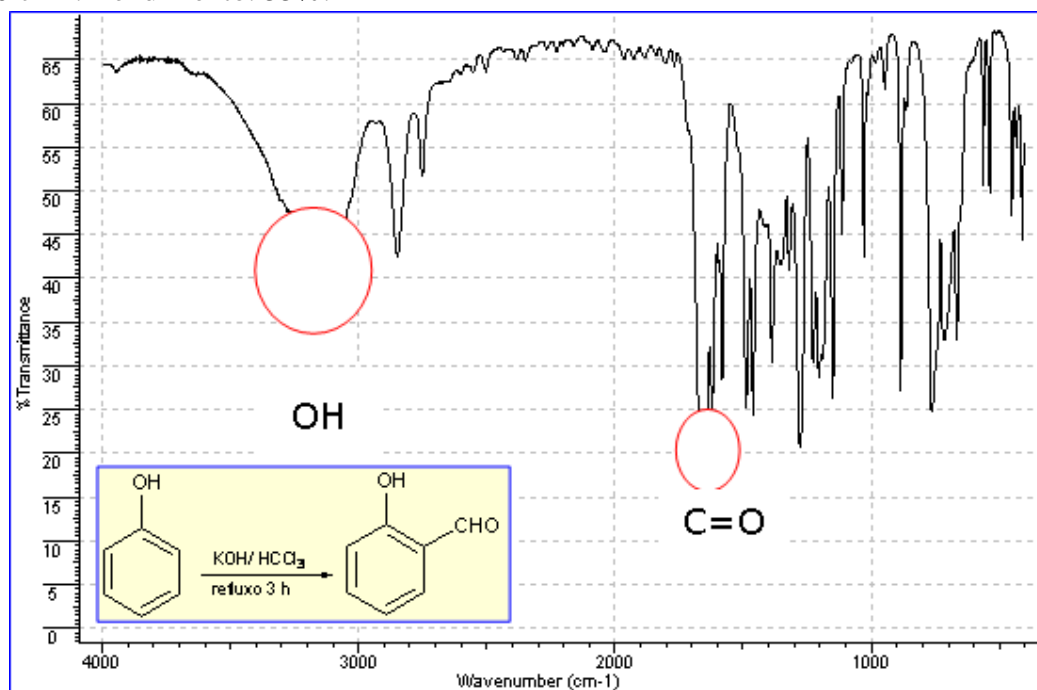


Figura 9. Espectro de infravermelho do salicilaldeído obtido.

5.1.2. Síntese do 3 e 5-nitro-salicilaldeído

A etapa seguinte, se refere a reação de nitração do salicilaldeído, realizado em micro-ondas doméstico com uma solução HNO₃ 10% (Figura 10). Pela própria mudança no estado físico de um líquido castanho para um cristal amarelo é possível confirmar o sucesso da reação. Rendimento: 61 %.



Figura 10. Reação de nitração do salicilaldeído com energia micro-ondas.

A seguir, o espectro RMN ^1H do produto após a reação de nitração e purificação (Figura 11). Observando o hidrogênio 4 acoplado com o hidrogênio 2 com mJ de 2,7, o hidrogênio 2 acoplado com o hidrogênio 4 e com o hidrogênio 1, resultando em um duplo duplete e o hidrogênio 1 acoplado com hidrogênio 2, resultando em um duplete.

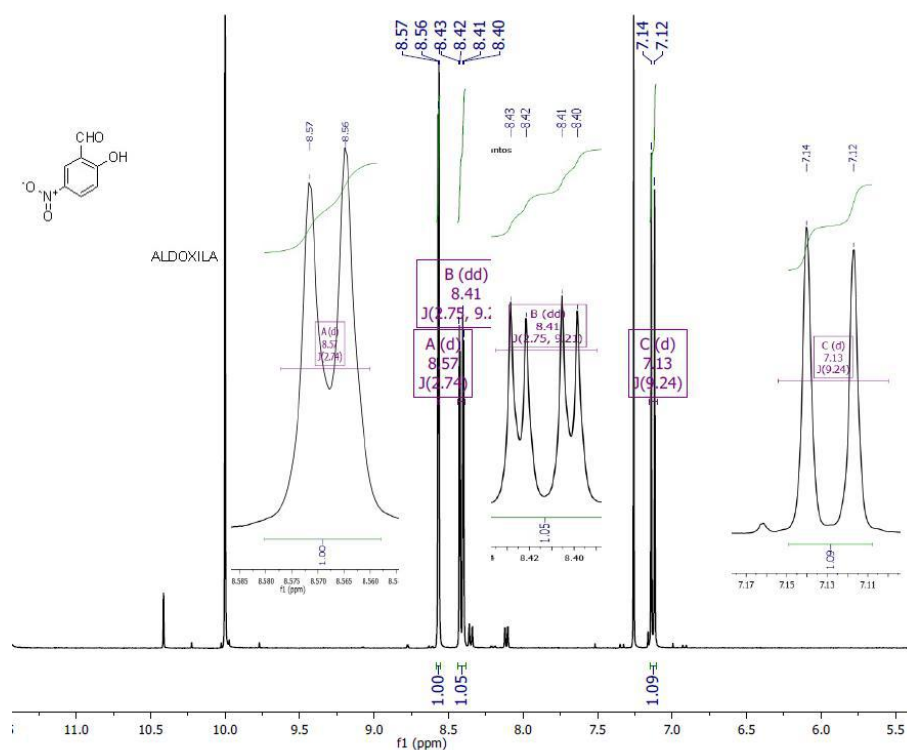


Figura 11. Espectro RMN ^1H do 5-nitrosalicilaldeído.

5.1.3. Síntese da 5-nitro-salicilaldoxima

O próximo passo trata-se da obtenção da oxíma a partir da carbonila do aldeído, a reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina, usando o cloreto cúprico como revelador, o rendimento desta etapa foi de 60 %.

5.1.4. Síntese da 5-amino-salicilaldoxima

Com o intuito de reduzir o grupamento nitro para amino na substância 5-nitrosalicilaldoxima foi realizada a redução com hidrogenação catalítica. A partir do espectro de infravermelho é possível observar a presença das bandas relacionadas a vibração axial da ligação nitrogênio-hidrogênio no grupamento amino do produto formado (Figura 12), Salienta-se que esta reação, como as demais também foi acompanhada por cromatografia em camada fina (Figura 13), Cromatografia gasosa (Figura 14) acoplada a um espectrômetro de massas (Figura 15). Rendimento: 92 %.

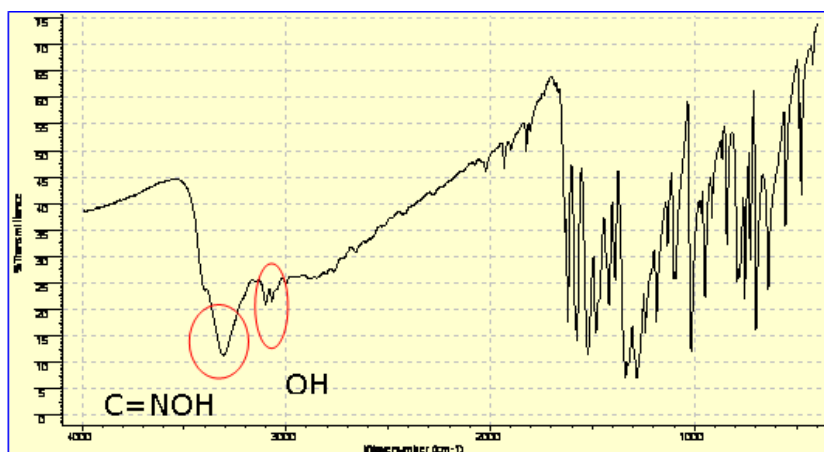


Figura 12. Espectro de infravermelho da 5-aminosalicilaldoxima.

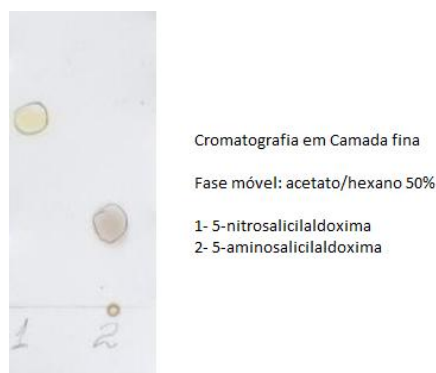


Figura 13. Cromatografia em camada fina da reação de redução do grupamento nitro.

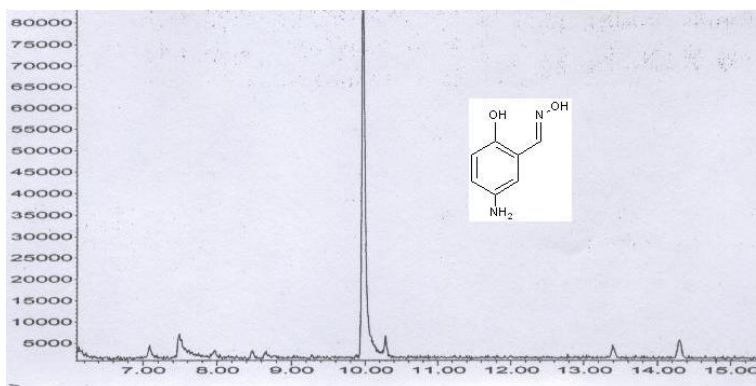


Figura 14. Cromatograma da reação de redução da 5-nitrosalicilaldoxima.

Com relação ao espectro de massas, o íon molecular com m/z 152 fica evidente, seguido do pico com m/z 135, referente a perda de um grupo OH.

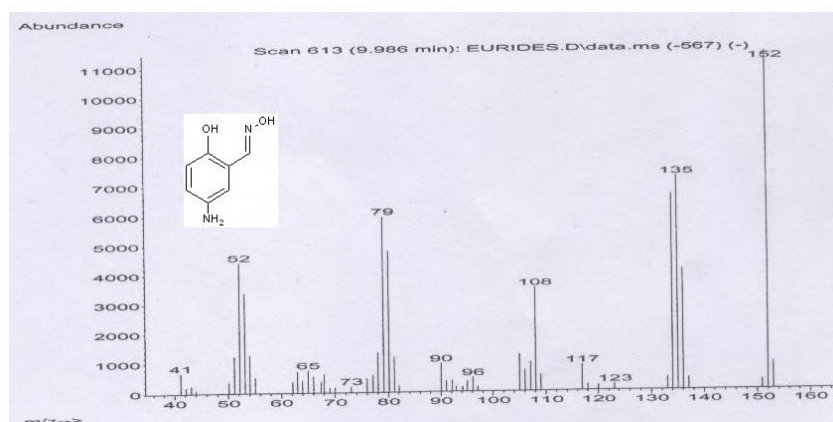
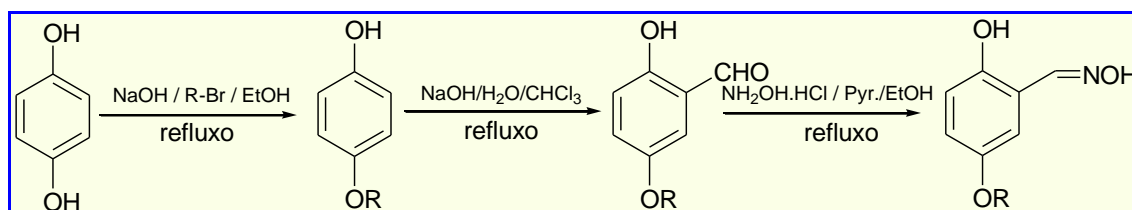


Figura 15. Espectro de massas da 5-aminosalicilaldoxima.

5.2. Resultados da segunda rota sintética

Como a penúltima etapa desta rota sintética apresentou como produto uma mistura complexo, foi proposta uma segunda rota, desta vez mais curta, indo de sete etapas para três (Esquema 11)



Esquema 11. Segunda rota proposta para obtenção de uma nova salicilaldoxima

5.2.2. Síntese do brometo de octila

Inicialmente foi necessário obter o brometo de octila a partir do octanol na presença de ácido bromídrico e ácido sulfúrico, segue os espectros de RMN ^{13}C do brometo de octila, mostrando a ausência do sinal relativo ao deslocamento químico do carbono ligado ao oxigênio da hidroxila por volta de 62 ppm (Figura 16). Rendimento: 95%

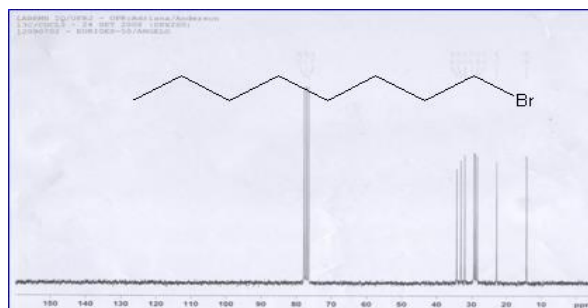


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C do brometo de octila obtido a partir do n-octanol.

5.2.3. Reação de monoalquilação da hidroquinona

Como a primeira etapa consiste na monoalquilação da hidroquinona conforme o esquema 11, foi realizada tal reação, observando-se o espectro de RMN ^{13}C (Figura 17) do produto formado, do mesmo modo a placa referente a cromatografia em camada fina (Figura 18), apresenta uma conversão total do material de partida. Rendimento: 92%

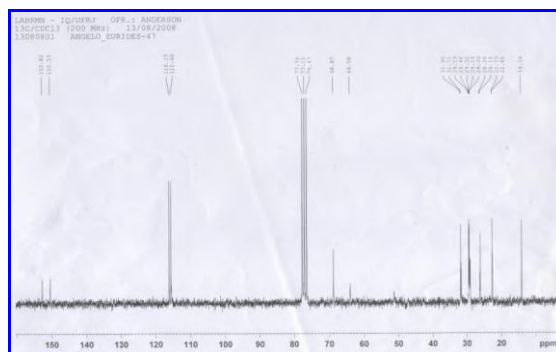


Figura 17. Espectro RMN ^{13}C do intermediário 4-octiloxifenol.

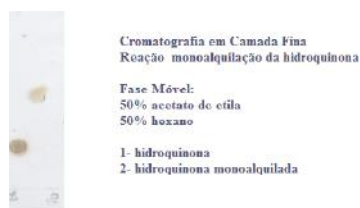


Figura 18. Cromatografia em camada fina destacando a formação de um único produto na reação da monoalquilação da hidroquinona.

5.2.4. Formilação do 4-octiloxifenol

A próxima etapa se refere a formilação da hidroquinona monoalquilada, e o seu andamento foi acompanhado por cromatografia em camada fina, utilizando 2,4-dinitrofenilhidrazina como revelador (Figura 19) e também o teste de Tollens (Esquema 15), além é claro do espectro de RMN ^1H , apontando a presença do hidrogênio do aldeído.

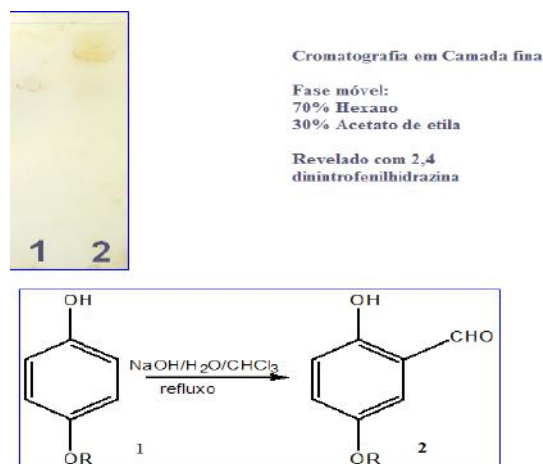
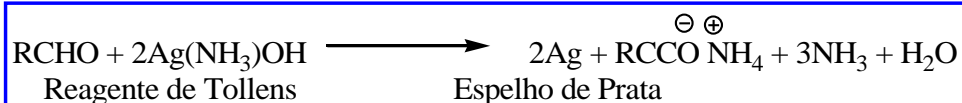


Figura 19. Cromatografia em camada fina da reação de formilação.

Confirmação com Teste de Tollens:

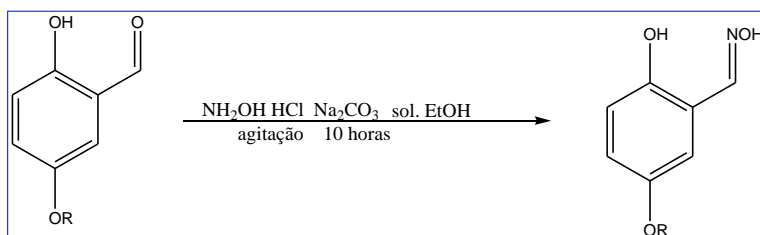


Esquema 15. Teste de Tollens, visando confirmar a presença de carbonila.

Apesar das análises apontarem para a formação do produto, o rendimento desta etapa após o isolamento oscilou entre 30 a 45%.

5.2.5. Obtenção da oxima correspondente

E por último foi realizada reação da obtenção da oxima (Esquema 16), Tal reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina revelada com revelador específico para oximas (Figura 20). Rendimento: 80%



Esquema 16. Reação de obtenção de oxíma a partir de carbonila.

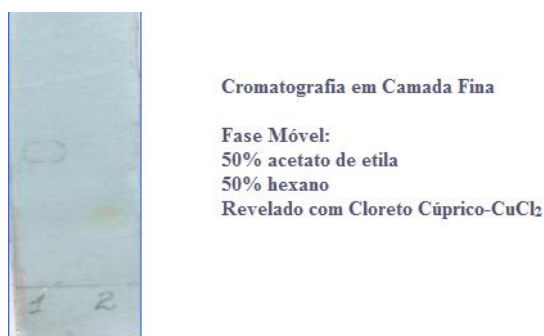


Figura 20. Cromatografia em camada fina revelada com cloreto cúprico detectando a presença de oxima.

5.3. Resultados da terceira rota sintética.

Como na etapa anterior o rendimento da reação de formilação se apresentou abaixo de 50%, esforços foram feitos no sentido de reverter esta situação, resultando no desenvolvimento da terceira rota sintética. De modo que, foi possível obter a 5-octiloxi-salicilaldoxima em apenas duas etapas, a primeira etapa se tratando da reação de monoalquilação da hidroquinona, já apresentada neste trabalho, e a segunda, onde foi possível em uma só etapa obter a oxima correspondente. Em 2011 a metodologia em questão foi patenteada pelo Centro de Tecnologia Mineral e a Universidade Federal do Rio de Janeiro, por tal motivo as condições não são apresentadas. Segue o espectro de massa (Figura 21), onde é possível observar a fragmentação do grupamento octil (C_8H_{17}), pois o íon molecular 265, após perder este fragmento (112) se observa o pico de m/z 153.

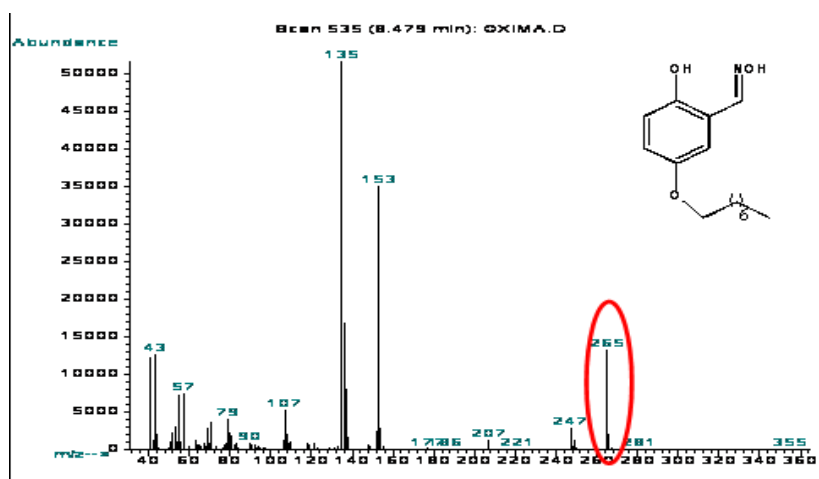


Figura 21. Espectro de massas da 5-octiloxi-salicilaldoxima.

No espectro de RMN ^1H (figura 22), é possível perceber as integrações referentes aos 17 hidrogênios da cadeia alifática, e a integração para os três hidrogênios na região dos aromáticos, e o hidrogênio ligado ao carbono da oxima em 8,15.

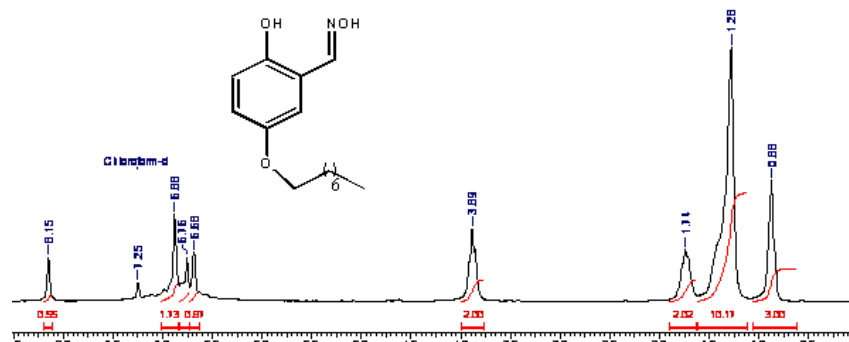


Figura 22. Espectro de RMN ^1H da 5-octiloxi-salicilaldoxima.

Após a confirmação da sua estrutura foi realizado o teste de força desta oxima, visando observar a sua eficiência na complexação com o cobre, comparando com extratantes comerciais (LIX-860 e LIX-84).

5.4. Teste como extratante mineral em comparação aos produtos comerciais do mercado: LIX-860®N-IC e LIX-84®N-IC

Foi realizado o teste de “Força da oxíma”, seguindo a metodologia disponível no site da empresa CYTEC (Figura 23), fabricante dos extratantes LIXs (Tabela 2). Este método é baseado na estequiometria da reação de 2 mols de oximas em uma solução de tolueno para cada mol de cobre, de modo que ocorre uma alteração no pH da solução, devido a desprotonação das moléculas de oxímas, valor este determinado por uma titulação com solução padrão de hidróxido de sódio.

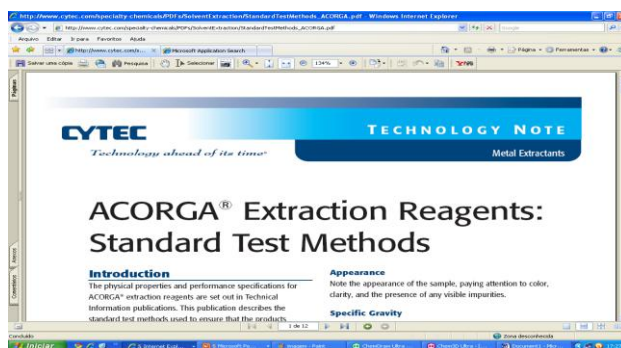


Figura 23. Site da empresa CYTEC, com a metodologia padrão de testes.


$$\text{Força da oxíma} = T \times 0,0265 \times 0,1 \times 100 / m$$

T = volume em mL da sol. de NaOH 0,1 mol/L gasta; m = Massa de oxíma testada = 1g.

Tabela 2. Valores de “força da oxima” dos extratantes comerciais e da 5-octiloxisalicilaldoxima.

Extratante	Tempo de reação	Volume de NaOH gasto	Força da oxima	% rendimento com relação aos LIXs
LIX-860®N-IC	20 minutos	19,10 mL	5,02	1,32
LIX-84®N-IC	20 minutos	23,00 mL	6,37	1,04
5-octiloxi-salicilaldoxima	20 minutos	25,00 mL	6,62	-

Após o teste de força da nova oxima obtida, bem como de dois extratantes comerciais, suas respectivas fases aquosas foram enviadas para análise de absorção atômica (Figura 24), e como resultado das três oximas, a que apresentou uma concentração menor de cobre na fase aquosa, foi a 5-octiloxisalicilaldoxima, demonstrando, portanto, maior eficiência na complexação com cobre que os outros dois extratantes comerciais.



MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia / CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
COAM - Coordenação de Análises Minerais / Emissão em 14/07/2010 15:08
SCA / Boletim de Análises Minerais / 1 de 1

Boletim de Análises Nº 2010/0300					
Código da SA: 2010/035/001	Cliente: Roberto Rodrigues Coelho		Solicitante: Roberto Rodrigues Coelho		
Sigla do Projeto: ALDOXIMAS	Título do Contrato: Síntese de Salicilaldoximas		Recepção Em: 14/07/2010	Boletim Gerado Em: 14/07/2010	

Resultados Analíticos									
Ítem do Contrato	LIX-84	LIX-860	OCTILOXI						
Cu	10,0 mg/L	10,0 mg/L	9,2 mg/L						

Métodos Analíticos utilizados nas Determinações
AACh : Absorção Atômica c/ chama c/ C2H2/ar -> Cu

Nelma Nogueira Domingues
Consultor Analítico

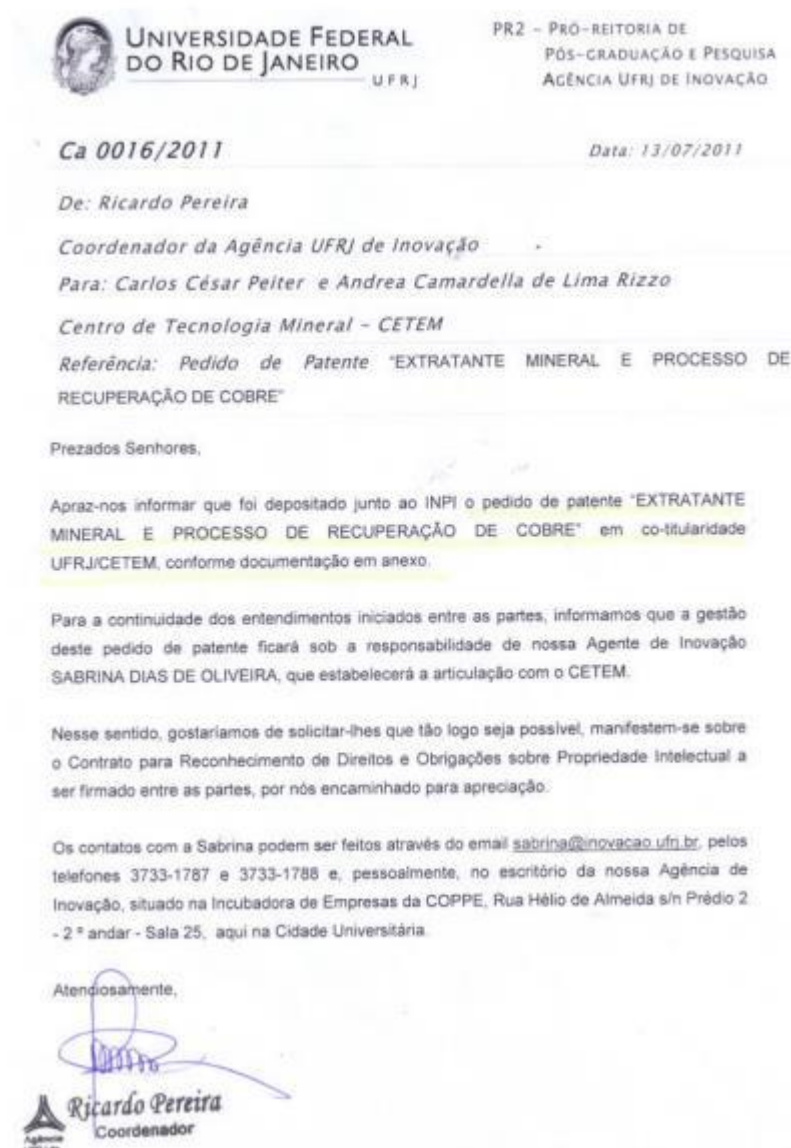
Maria Inês Couto Monteiro, D.Sc.
Chefe do Setor de Caracterização Química

Figura 24. Boletim de Análises Minerais realizado no Centro de Tecnologia Mineral.

Observa-se no boletim acima que a concentração de Cobre residual encontrado na solução aquosa relativa a 5-octiloxisalicilaldoxima é menor que a concentração encontrada nos LIXs, o que compreende que uma maior quantidade de cobre foi complexada na solução orgânica da 5-octiloxi-salicilaldoxima.

5.5. Patente

Em julho de 2011, foi realizado o depósito de pedido de patente “EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBRE”, da qual o autor deste trabalho de conclusão de curso figura como um dos inventores.



< Uso exclusivo do INPI >

06/07/2011 020110071052
10:32 VPEJ

0000221009432572

Espaço reservado ao protocolo

Espaço para etiqueta

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:
O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

1.2 Qualificação: ÓRGÃO PÚBLICO FEDERAL

1.3 CNPJ/CPF: 33.663.683/0001-16

1.4 Endereço Completo: AV. PEDRO CALMON, Nº 550 - REITORIA, 2ª- CIDADE UNIVERSITÁRIA

1.5 CEP: 21941-901 1.6 Telefone: 21 2598-1748 1.7 Fax: 21 2598-1838

1.8 E-mail: agenciadenovacao@pr2.ufrj.br ☒ continua em folha anexa

2. Natureza: ☒ Invenção ☐ Modelo de Utilidade ☐ Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: Invenção

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):
EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBRE

☐ continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: ☐ do pedido Nº _____ Data de Depósito: _____

5. Prioridade: ☐ interna ☐ unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

País ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

☐ Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

6.1 Nome: Angelo da Cunha Pinto 6.3 CPF: 345998357-49

6.2 Qualificação: Professor

6.4 Endereço completo: Praia João Caetano, 65 - Ap. 1001 - Inglá - Niterói/RJ

6.5 CEP: 24210-905 6.6 Telefone: 00 0000-0000 6.7 Fax: _____

Figura 25. Documentos relativos ao depósito de pedido de patente resultante do trabalho realizado.

6. Conclusão

Após as análises empregando as técnicas espectroscópicas, foi confirmada a obtenção de uma nova molécula como potencial extratante metálico.

Três propostas de rotas sintéticas foram apresentadas, sendo a mais eficiente a rota que é realizada em apenas duas etapas, com rendimentos satisfatórios, inclusive para a produção em escala industrial.

A 5-octiloxi-salicilaldoxima, uma substância de estrutura inédita, foi sintetizada em ótimos rendimentos. Além disso, testes realizados no Centro de Tecnologia Mineral como teste padrão para oximas (teste de força da oxima) e determinação da concentração de cobre por absorção atômica, comprovaram a sua eficiência como extratante, frente a extratantes comerciais disponíveis no mercado, ou seja, o resíduo de cobre na fase aquosa, quando se utiliza a 5-octiloxisalicilaldoxima foi 9,2 mg/L, abaixo dos extratantes comerciais 10 mg/L.

Com tais resultados foi realizado em julho de 2011, o depósito de pedido de patente em nome da Universidade Federal do Rio de Janeiro e do Centro de Tecnologia Mineral.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAREY, F. A. **Química Orgânica**, sétima edição, Porto Alegre, Mc Graw Hill bookman, 2011.

CHAGAS, A.P. O Ensino de Aspectos Históricos e Filosóficos da Química e as Teorias Ácido-Base do Século XX, **Química Nova**, n. 23, pp.126-133, 2000.

CHASSOT, A. **A Ciência através dos tempos**, 2. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1994, p. 93, 111-113.

CIMINELLI, V. S. **Hidrometalurgia**. Belo Horizonte: UFMG, 2006. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/1288/Tend%C3%AAsAnciasParte2.4.pdf?sequence=1> acesso em 18 agost. 2014.

COUTO, R. O. P., **Desenvolvimento de Processos pra Obtenção de Extratates Orgânicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de Química, 1999. 93 p.

http://www.cytec.com/specialty-chemicals/PDFs/SolventExtraction/StandardTestMethods_ACORGA.pdf acesso em 10 de jun. 2011.

DUCASSE, P. **História das técnicas**, Lisboa: Publicação Europa-América, 1962, p. 20-32.

RONAN, C. A. **História Ilustrada da Ciência**. 1. ed. Jorge Zahar Editores, 1997.v. 1 p. 28 – 71, v.2 p. 3 – 33, v.3 p. 128 –143, v.4.p.98-99.

FAZAEI, R. *et. al.* Solvent-free selective oximation of aldehydes using facile and reusable heterogenous polyoxometalate, **Catalysis Communications**, v. 8, p. 205-210, 2007.

FIAD, E. Otimização Teórica da Capacidade de Complexação com Metais da Salicilaldoxima. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, **Jornada de Iniciação Científica CETEM**, 2000.

FILHO, M. P. C. **Introdução à Metalurgia Extrativa e Siderúrgica**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos. 1981.

GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K. **Hydrometallurgy in Extraction Processes**, Flórida: 1 ed, v.1, 1990, p.27;31e 63.

HABASHI, FATHI, **A Textbook of Hydrometallurgy**, Québec: Department of Mining & Metallurgy Laval University, , 1999, p. 3-11.

HIRAI, T., NISHIHAMA, S., KOMASAWA, I. Advanced liquid-liquid extraction systems for the separation of rare earth ions by combination of conversion of the metal species with chemical reaction, **Jour. of Solid State Chem**, v.171, p.101-108, 2003.

KAMM, O. e MARVEL, C. S., Alkyl and alkylene bromides, **Organic Syntheses**, v. 1, p.25, 1941.

LINDSTROM, P., Microwave assisted organic synthesis - a review, **Tetrahedron**, v. 57, p. 9225, 2001.

LIU, J. et. al. Highly efficient green light emitting polyfluorene incorporated with 4-diphenylamino-1,8-naphthalimide as green dopant. **J. Mat. Chem.**, v. 16, p. 1431-1438, 2006.

MCMURRY, John, **Química Orgânica**, 7 ed. São Paulo: editora CENGAGE Learning, 2012, p. 520.

NOGUEIRA, D., Terras Raras e Brasileiras, **O Globo**, 30 de janeiro de 201.

OSADCHENKO, I.M. e TOMIOV, A.P. Phase-Transfer Catalysis in Synthesis of Oximes, **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.75, n.3, p.522-523, 2002.

REDAÇÃO DO SITE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=metais-ameacados-extincao> acesso em 10 jun. 2011.

RITCEY, G. M. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future. **TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY**, Ottawa, v. 11, p. 137-152, abril. 2006.

ROBSON, T. *et al.* World Copper Solvent Extraction Plants: Practices and Design. **JOM Journal of the Mineral, Metals and Materials Society**, v.55, p.24-26, 2003.

RONAN, C. A. **História Ilustrada da Ciência**, Jorge Zahar Editores, 1997, 1º edição.v. 1 p. 28 – 71, v.2 p. 3 – 33, v.3 p. 128 –143, v.4.p.98-99.

SOMASUNDARAN, P. and MOUDGIL, B., **Reagents in Mineral Technology**, Marcel Dekker Inc, c.9,p. 257-327, 1987.

SOUZA, V. P. e LINS, F. A. **Recuperação do ouro por amalgamação e cianetação, Problemas Ambientais e Possíveis Alternativa**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 1989. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_stm/stm-44.pdf acesso em 12 agost. 20014.

STOKKER, G. Preparation of 1,2-Benzisoxazoles from Salicylaldoximes via Trichloroacetyl Isocyanate, **J. Org. Chem.** v. 48, p. 2613-2615, 1983.

TEIXEIRA, E. F. *et. al.* O uso de aparelhos de micro-ondas domésticos em aulas experimentais de química orgânica: nitração do salicilaldeído, **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1603-1606, 2010.

VASS, A., J. *et. al.* Solvent-free reduction of aromatic nitro compounds with alumina supported hydrazine under microwave irradiation, **Tetrahedron Letters**, v. 42, p. 5347-5349, 2001.

VOLLHARDT, K. PETR, SCHORE, NEIL E. **Química Orgânica Estrutura e função**, 4. ed., São Paulo: Ed. Bookman, 2004, p. 645-646.

YIN, S., WU, W., ZHANG B., ZHANG, F., LUO, Y., LI, S., BIAN, X. Study on separation technology of Pr and Nd in D2EHPA-HCl-LA coordination extraction system, **Journal of Rare Earths**, v.28, p.111-115, 2010.

8. ANEXO II – CURRICULUM VITAE E PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Eurídes Francisco Teixeira Júnior

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome Eurídes Francisco Teixeira Júnior

Filiação Eurídes Francisco Teixeira e Paula Maria Teixeira

Nascimento 20/12/1978 - Itumbiara/GO - Brasil

Carteira de Identidade 3843924 SSP - GO - 12/03/1996

CPF 831.779.731-72

Endereço residencial Alojamento Universitário
Ilha do Fundão - Rio de Janeiro
21941903, RJ - Brasil
Telefone: 064 34314958
Celular 021 83547488

Endereço profissional Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de
Pesquisas de Produtos Naturais
CCS - Centro de Ciências da Saúde
Cidade Universitária - Rio de Janeiro
21941902, RJ - Brasil
Telefone: 021 25626791

Endereço eletrônico

E-mail para contato : euridesjr@yahoo.com.br

e-mail alternativo : eurides@cetem.gov.br

Formação acadêmica/titulação

- 2013** Mestrado em Química de Produtos Naturais.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro, Brasil
Título: Síntese e Avaliação Farmacológica de Deoxi-Pterocarpanoquinonas, Ano de obtenção: 2014
Orientador: Paulo Roberto Ribeiro Costa
Co-orientador: Jorge Luiz de Oliveira Domingos
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2011 - 2014** Graduação em Química.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro, Brasil
Título: Síntese de uma nova salicilaldoxima eficiente como extratante mineral.
Orientador: Angelo da Cunha Pinto
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2007 - 2011** Graduação em Química Licenciatura.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro, Brasil
Título: Da Rocha Bruta aos Metais e as ligas metálicas, Inserções para o Ensino da Química

Orientador: Angelo da Cunha Pinto

Formação complementar

- 2013 - 2013** Extensão universitária em Química Orgânica e Métodos Físicos de Análise.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro, Brasil
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Escola Temática em Química - Síntese Orgânica.
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, Brasil
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Ressonância Magnética Nuclear.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro, Brasil
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Escola Temática em Química - Síntese Orgânica.
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, Brasil
- 2010 - 2010** Extensão universitária em RMN: Do espectro às estrutura.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Catálise Heterogênea aplicada ao

Petróleo..

Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro,
Brasil

2009 - 2009 Curso de curta duração em Espectrometria de Massas: Princípios e Aplicações.

Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro,
Brasil

2008 - 2008 Extensão universitária em Química do Aroma.

Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro,
Brasil

2008 - 2008 Joint WorkShop of the Medicinal Chemistry.

Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil

Atuação profissional

1. Escola Estadual Antônio Tomás Rezende - E.E.A.T.R

Vínculo institucional

2006 - 2006 Vínculo: Professor Contratado , Enquadramento funcional: Contratado , Carga horária: 20, Regime: Parcial

2006 - 2006 Vínculo: Escola Est. Parque São Jorg , Enquadramento

funcional: Professor Contratado , Carga horária: 20,
Regime: Parcial

2. Escola Estadual de Uberlândia - E.E.U

Vínculo institucional

2006 - 2006 Vínculo: Professor Contratado , Enquadramento
funcional: Contratado , Carga horária: 20, Regime:
Parcial

3. Escola Est. Parque São Jorge - E.E.P.S.J.

Vínculo institucional

2006 - 2006 Vínculo: Professor Contratado , Enquadramento
funcional: Professor contratado , Carga horária: 20,
Regime: Parcial

4. Instituto de Pesquisas de Produtos Naturais - IPPN

Vínculo institucional

2013 - Atual

5. Incubadora Tecnológica de Cooperativas Populares - ITCP - UFRJ

Vínculo institucional

2010 - Atual Vínculo: Bolsista de Extensão , Enquadramento funcional: Bolsista de Extensão , Carga horária: 20, Regime: Parcial

6. Centro de Tecnologia Mineral - cetem - CETEM

Vínculo institucional

2007 - 2011 Vínculo: Iniciação Científica , Enquadramento funcional: Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial

7. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Vínculo institucional

2007 - 2009 Vínculo: Bolsista de Extensão , Enquadramento funcional: Bosista de Extensão , Carga horária: 20, Regime: Parcial

Áreas de atuação

1. Química
 2. Síntese Orgânica
 3. Meio ambiente
-

Projetos

Projetos de pesquisaProjetos de pesquisa**2013 - Atual** Síntese e Avaliação
Farmacológica de Deoxi-Pterocarpanoquinonas e carba-
isoflavonóides

Descrição: Síntese de novos carba-isoflavonóides com atividade anti-
câncer.

Situação: Em andamento Natureza: Projetos de pesquisa

Integrantes: Eurídes Francisco Teixeira Júnior (Responsável); ; Paulo Roberto
Ribeiro Costa; Jorge Luiz de Oliveira Domingos

2007 - 2011 Síntese de Salicilaldoxímas

Descrição: Síntese de novas salicilaldoxímas substituídas, e realização de
testes para verificação da eficiência de complexação com cobre.

Situação: Em andamento Natureza: Projetos de pesquisa

Alunos envolvidos: Graduação (1); Doutorado (1);

Integrantes: Eurídes Francisco Teixeira Júnior (Responsável); ; Angelo da Cunha
Plinto; Roberto Rodrigues Coelho; Renato Saldanha Bastos

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-
CNPq

Projeto de extensãoProjeto de extensão**2010 - Atual** Prove - Programa de

Reproveitamento do Óleo Vegetal

Descrição: Obtenção de Sabão a partir de óleo de fritura usado, tendo em vista geração de renda e preservação do meio ambiente.

Situação: Em andamento Natureza: Projeto de extensão

Alunos envolvidos: Graduação (4); Doutorado (1);

Integrantes: Eurídes Francisco Teixeira Júnior (Responsável); ; Rojane Fiedler; Gonçalo Dias Guimarães

Financiador(es): Pro-reitoria de extensão da UFRJ-PR-5- UFRJ

2007 - 2010 Gerenciamento de Resíduos Químicos e Lixo Urbano na Universidade: Construindo Possibilidades e Oportunidades

Descrição: Desenvolvimento e realização de recuperação de solventes utilizados, análise da qualidade e destinação aos departamentos do Instituto de Química da UFRJ

Situação: Concluído Natureza: Projeto de extensão

Alunos envolvidos: Graduação (4);

Integrantes: Eurídes Francisco Teixeira Júnior; Angelo da Cunha Pinto (Responsável); Rojane Fiedler

Financiador(es): Pro-reitoria de extensão da UFRJ-PR-5- UFRJ

Outros tipos de projetos Outros tipos de projetos **2013 - Atual** Síntese

Enantiosseletiva de Isoflavanonas e Pterocarpanos Naturais e Análogos

Situação: Em andamento Natureza: Outros tipos de projetos

Alunos envolvidos: Graduação (0); Especialização (0); Mestrado acadêmico (3); Mestrado profissionalizante (0); Doutorado (1);

Integrantes: Eurídes Francisco Teixeira Júnior; Paulo Roberto Ribeiro Costa (Responsável); Jorge Luiz de Oliveira Domingos; José Francisco Cívicos Garcia; Paula de Freitas Moraes; Cláudia do Ó Pessoa; Assuero Silva Meira; Eduardo Santos; Magdalena Nascimento Rennó

Idiomas

Inglês	Compreende Razoavelmente, Fala Pouco , Escreve Razoavelmente , Lê Razoavelmente
Espanhol	Compreende Razoavelmente, Fala Pouco , Escreve Pouco , Lê Razoavelmente
Português	Compreende Bem, Fala Bem , Escreve Bem , Lê Bem

Prêmios e títulos

2011	Aprovação em concurso público para o cargo de professor docente I - Química, Secretaria de Estado de Educação - Rio de Janeiro
2011	DESTAQUE DA XIV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM
2010	Finalista no Instituto de Química da Jornada de Iniciação Científica Giulio Massarani, UFRJ

Produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Dos Santos, A. P., Bastos R. S., Pinto, A. C., Kummerlle, A. E.

O uso de aparelhos de micro-ondas domésticos em aulas experimentais de química orgânica: nitração de salicilaldeído. Química Nova (Online). , v.33, p.1603 - 1606, 2010.

Apresentação de trabalho e palestra

1. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, COSTA, P.R.R, Domingos, J. L. O.

Influência de diferentes grupos de proteção em reações de #-arilação envolvendo tetralonas oxigenadas no anel aromático., 2013.
(Outra,Apresentação de Trabalho)

2. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, COSTA, P.R.R, Domingos, J. L. O.

Influência de diferentes grupos de proteção em reações de #-arilação envolvendo tetralonas oxigenadas no anel aromático., 2013.
(Outra,Apresentação de Trabalho)

3. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, COSTA, P.R.R, Domingos, J. L. O.

Influência de diferentes grupos de proteção em reações de #-arilação envolvendo tetralonas oxigenadas no anel aromático., 2013.
(Outra,Apresentação de Trabalho)

4. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Pinto, A. C., Fiedler, R.

Gerenciamento de Resíduos Químicos e Lixo Urbano na Universidade: Construindo Possibilidades e Oportunidades, 2010. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

5. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Fiedler, R., Guimarães, G. D.

Obtenção de Sabão a Partir de Óleo de Fritura Usado, Geração de Renda e Preservação do Meio Ambiente., 2010. (Comunicação,Apresentação de Trabalho)

6. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Coelho R. R., Pinto, A. C., Bastos R. S.

Síntese de salicilaldoximas e verificação da sua eficiência de complexação frente aos extratantes comerciais Lix860 e Lix84., 2010. (Comunicação,Apresentação de Trabalho)

7. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Pinto, A. C., Fiedler, R., Turci, Cássia C.

Recuperação e Reutilização de Solventes e Bolsa de Reagentes, 2009. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

8. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Coelho R. R., Bastos R. S., Pinto, A. C.

Síntese de Salicilaldoximas: Extratante Aplicado à Tecnologia Mineral, 2009. (Comunicação,Apresentação de Trabalho)

9. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Dos Santos, A. P., Kummerlle, A. E., Bastos R. S., Coelho R. R.

O uso de micro-ondas domésticos em experimentos didáticos em disciplinas experimentais de química, 2008. (Outra,Apresentação de Trabalho)

10. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Dos Santos, A. P., Pinto, A. C., Coelho R. R.

Síntese de Salicilaldoximas, 2008. (Outra,Apresentação de Trabalho)

11. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**

Palestra sobre Resíduos Químicos, 2007. (Seminário, Apresentação de Trabalho)

Patentes e registros

Patente

A Confirmação do status de um pedido de patentes poderá ser solicitada à Diretoria de Patentes (DIRPA) por meio de uma Certidão de atos relativos aos processos¹. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Coelho R. R., Pinto, A. C.

Extratante Mineral e Processo de Recuperação de Cobre, 2011. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: PI221009492572. Data de depósito: 06/07/2011. Número do depósito PCT: 221009492572. Data de depósito PCT: 06/07/2011. Depositante/Titular: Eurídes Francisco Teixeira Júnior, Angelo da Cunha Pinto, Roberto Rodrigues Coelho. Resumo: Patente depositada referente ao desenvolvimento de um novo extratante mineral para cobre desenvolvido pelo Centro de Tecnologia Mineral em parceria com o Instituto de Química..

Inovação

Projetos

Projetos de pesquisaProjetos de pesquisa**2013 - Atual**

Síntese e Avaliação

Farmacológica de Deoxi-Pterocarpanoquinonas e carba-isoflavonóides

Descrição: Síntese de novos carba-isoflavonóides com atividade anti-câncer.

Situação: Em andamento Natureza: Projetos de pesquisa

Integrantes: Eurídes Francisco Teixeira Júnior (Responsável); ; Paulo Roberto Ribeiro Costa; Jorge Luiz de Oliveira Domingos

Eventos

Eventos

Participação em eventos

1. **V Escola Superior em Síntese Orgânica**, 2014. (Outra)

.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química : E**, 2013. (Encontro)

Influência de diferentes grupos de proteção em reações de #-arilação envolvendo tetralonas oxigenadas no anel aromático..

3. **XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, 2011. (Encontro)

.

4. **Semana da Química**, 2010. (Outra)

.

5. **7º Congresso de Extensão**, 2010. (Congresso)

.

6. **XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, 2009. (Encontro)

.

7. **6º Congresso de Extensão**, 2009. (Congresso)

.

8. **31º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008. (Encontro)

.

9. **5º Congresso de Extensão**, 2008. (Congresso)

.

10. **4º Congresso de Extensão**, 2007. (Congresso)

.

Organização de evento

1. **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, Pinto, A. C.

V Escola Temática - Síntese Orgânica, 2012. (Outro, Organização de evento)

2. Pinto, A. C., **TEIXEIRA JÚNIOR, E. F.**, REZENDE, C. M.

II Escola Temática em Química., 2009. (Outro, Organização de evento)

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódico.....	1
Apresentações de trabalhos (Comunicação).....	3
..	3
Apresentações de trabalhos (Congresso).....	2
..	2
Apresentações de trabalhos (Seminário).....	1
..	1
Apresentações de trabalhos (Outra).....	5
..	5

Patentes e Registros

Patente.....	1
.....	1

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	4
....	4
Participações em eventos (encontro).....	4
....	4

Participações em eventos

(outra).....

..... 2

Organização de evento

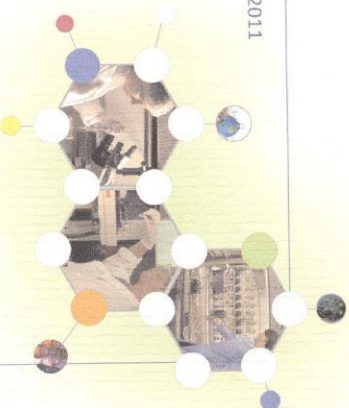
(outro).....

..... 2

XIX Jornada de Iniciação Científica • CETEM • 18 a 19 de agosto • 2011



CERTIFICADO



O trabalho intitulado "*Síntese da 5-octiloxi-salicilaldoxima com Solventes Grau Técnico e Teste Comparativo com os Extratantes LIXS*" de autoria de **Eurídes Francisco Teixeira Júnior** foi escolhido como **DESTAQUE** da XIX Jornada de Iniciação Científica apresentada no Centro de Tecnologia Mineral.

Rio de Janeiro. 19 de agosto de 2011.


Marisa Bezerra de Mello Monte
Coordenadora PIBIC/CETEM


José Farias de Oliveira
Diretor do CETEM



CETEM

Ministério da
Ciência e Tecnologia

BRASIL
1954-2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Instituto de Química



DECLARAÇÃO

A direção do Instituto de Química declara que o trabalho "**Síntese de Salicilaldoximas (5-Octiloxisalicilaldoxima) e verificação de sua eficiência de complexação frente aos extratantes comerciais LIX®86ON-IC E LIX®84-IC**", de autoria de **EURIDES FRANCISCO TEIXEIRA JUNIOR**, orientado por Ângelo da Cunha Pinto, Roberto Rodrigues Coelho e Renato Saldanha Bastos, foi selecionado entre os melhores trabalhos das sessões orais do Instituto de Química durante a **Jornada de Iniciação Científica, Técnica e Cultural de 2010**.

Cássia Curan Turci

CÁSSIA CURAN TURCI
Diretora do Instituto de Química - UFRJ

7/3/2014

INPI

Consulta à Base de Dados do INPI

[Pesquisa Base Marcas | Pesquisa Base Desenhos | Pesquisa Base Programas | Ajuda?]

» Consultar por: Base Patentes | Finalizar Sessão

Depósito de pedido nacional de Patente



Aviso

Importante

(21) Nº do Pedido: PI 1103517-0 A2

(22) Data do Depósito: 06/07/2011

(51) Classificação: C22B 3/30; C22B 15/00; C07C 251/32; C07C 251/70; C01G 3/00; B01D 11/04

(54) Título: EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBRE

EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBRE. É descrito um extratante mineral para cobre constituído de uma salicilaldoxima de fórmula (I). Onde R = (CH₂-Z)-7-CH₂-3-. O extratante 5-octóxi-salicilaldoxima da invenção apresenta força da oxima superior àquele de extratantes comerciais para cobre. Ainda, o extratante salicilaldoxima da invenção apresenta (57) Resum: concentração de cobre em solução aquosa de processo hidrometalúrgico inferior àquele de extratantes comerciais para cobre. O processo de extração de cobre de valores minerais utilizando o processo hidrometalúrgico em presença da 5-octóxi-salicilaldoxima da invenção também é descrito.

(71) Nome do Depositante: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM (BR/RJ) / Universidade Federal do Rio de Janeiro (BR/RJ)

(72) Nome do Inventor: Angelo da Cunha Pinto / Marisa Nascimento / Eurides Francisco Teixeira Júnior / Roberto Rodrigues Coelho

PETIÇÕES

Cliente

Delivery

Pgo	Protocolo	Data	Img	Serviço	
✓	800130195653	27/09/2013	-	220	Universidade Federal do Rio de Janeiro
			-	200	Universidade Federal do Rio de Janeiro

Descrição do Serviço

220

Anuidade de Pedido de Patente de Invenção (PI) no prazo ordinário

PUBLICAÇÕES

Complemento do Despacho

2217 02/07/2013	3.1	
2179 09/10/2012	2.1	
2140 10/01/2012	2.10	Número de Protocolo 20110071052 em 06/07/2011 10:32(RJ).

Dados atualizados até 05/03/2014 - Nº da Revista: 2252

voltar



Rua Mariz de Faria, 3 - Centro - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 20030-901 - Fone: (21) 2508-1111 - Fax: (21) 2508-1112 - E-mail: atendimento@inpi.gov.br



ANEXO DE INVENTORES**Fis. 2****Título: "EXTRATANTE MINERAL E PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE COBRE"**

Nome: Marisa Nascimento

Endereço: Rua Breno Guimarães, 227/103

Bairro: Jardim Guanabara Município: Rio de Janeiro UF: RJ

País: Brasil CEP 21931-310

Telefone: (21) 3865-7288

CPF: 07099416766

e-mail: marisa@cetem.gov.br

Nome: Eurides Francisco Teixeira Júnior

Endereço: Alojamento Universitário, módulo 228-A

Bairro: Cidade Universitária Município: Rio de Janeiro UF: RJ

País: Brasil CEP: 21941-903

Telefone: (21) 2562-7139

CPF: 83177973172

e-mail: euridesjr@yahoo.com.br

Nome: Roberto Rodrigues Coelho

Endereço: Rua Mem de Sá, 169/1604

Bairro: Icarai Município: Rio de Janeiro UF: RJ

País: Brasil CEP: 24220-260

Telefone: (21) 3865-4344

CPF: 000.956.132-34

e-mail: coelho@cetem.gov.br

O USO DE APARELHOS DE MICRO-ONDAS DOMÉSTICOS EM AULAS EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA ORGÂNICA: NITRAÇÃO DE SALICILALDEÍDO

Eurides Francisco Teixeira, Ana Paula Bernardo dos Santos*, Renato Saldanha Bastos e Angelo C. Pinto
Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Bl. A, Centro de Tecnologia, Cidade Universitária, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Arthur Eugen Kümmerle
Departamento de Fármacos, Faculdade de Farmácia, Cidade Universitária, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-902 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Roberto Rodrigues Coelho
Centro de Tecnologia Mineral, Cidade Universitária, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-590 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 13/10/09; aceito em 3/4/10; publicado na web em 9/8/10

THE USE OF DOMESTIC MICROWAVE OVEN IN EXPERIMENTAL CLASSES OF ORGANIC CHEMISTRY: SALICYLALDEHYDE NITRATION. The use of microwave in chemistry has known benefits over conventional heating methods, e.g. reduced reaction times, chemical yield improvement and the possibility of reducing or eliminating the use of organic solvents. We describe herein a procedure for the nitration of salicylaldehyde in water using a domestic microwave oven, which can be used as an experiment in the undergraduate chemistry laboratory. The experiment involves safe and rapid preparation and identification of the position isomers by thin layer chromatography and ¹H NMR, or by their melting points.

Keywords: microwave; nitration; salicylaldehyde.

INTRODUÇÃO

Desde a 2ª Guerra Mundial os aparelhos que emitem radiação de micro-ondas passaram a estar presentes em nosso cotidiano. Inicialmente, funcionavam como radar (*Radio Detection and Ranging*) para detectar aeronaves inimigas. As micro-ondas, ao serem refletidas pelo objeto procurado, eram detectadas pelo radar que fornecia sua posição, forma, velocidade e direção.¹

Em 1947, Percy L. Spencer fez alterações nestes aparelhos e a companhia Raytheon apresentou o primeiro forno de micro-ondas para aquecer ou descongelar alimentos. Chamado de *Radarange*, o micro-ondas possuía 1,5 m de altura, pesava cerca de 340 kg e custava entre US\$ 2.000 e 3.000. Hoje, os fornos de micro-ondas domésticos são bem mais leves e acessíveis.¹

As micro-ondas (MO) são ondas eletromagnéticas geradas por um magnetron situadas na região do espectro eletromagnético, entre a radiação do infravermelho e as ondas de rádio. A frequência das micro-ondas oscila entre 300 MHz (300 x 10⁶ Hz) e 300 GHz (300 x 10⁹ Hz), com comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, respectivamente. A frequência utilizada em fornos comerciais é de 2,450 GHz.^{2,3}

O aquecimento através das micro-ondas ocorre por dois mecanismos, polarização dipolar e condução iônica. As micro-ondas ao penetrarem em materiais que contêm moléculas polares, provocam o alinhamento dos pólos destas moléculas com o campo eletromagnético aplicado. A responsável pelo efeito descrito é a componente do campo elétrico, ao invés do campo magnético. Com a remoção do campo eletromagnético, as moléculas voltam ao estado desordenado, fazendo com que a energia absorvida para a orientação seja dissipada na forma de calor. Este processo ocorre em ciclos devido à oscilação do campo eletromagnético.^{1,4}

A capacidade de um material ou solvente converter energia de micro-ondas em calor depende da frequência de relaxação do material e da constante dielétrica do solvente. Quanto maior o dipolo elétrico,

mais intensa será a orientação molecular e quanto maior a constante dielétrica, maior será a quantidade de energia armazenada. A constante dielétrica se relaciona à tangente de perda, que é a razão entre a constante dielétrica e o fator de perda. Este último mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. Em geral, para frequências padrões de operação, altos valores de tangente de perda são requeridos para eficientes absorções de calor.^{1,4,5,7}

Tabela 1. Valores de constantes dielétricas e fatores de perda de solventes usados em sínteses orgânicas promovidas por micro-ondas

Solvente	Constante dielétrica	Fator de perda	Solvente	Constante dielétrica	Fator de perda
Hexano	1,9	0,020	Acetato de etila	6,2	0,059
Tolueno	2,4	0,040	Acetona	20,6	0,054
Tetracloreto de carbono	2,2	-	Etanol	24,6	0,941
Clorofórmio	4,8	0,091	Metanol	32,7	0,659
Diclorometano	9,1	0,042	Acetonitrila	36,0	0,062
Tetra-hidrofu-tano	7,6	0,047	Água	80,4	0,123

Somente moléculas polares absorvem a energia das micro-ondas. Desta maneira, recipientes que não absorvem micro-ondas como quartzo, teflon e cerâmicas não são aquecidos, o que representa uma grande economia de energia.⁸

Em 1986, Gedye e colaboradores⁹ e Giguere e colaboradores⁹ demonstraram que muitas reações orgânicas poderiam ser feitas com aparelhos de MO domésticos como fonte de aquecimento e, mais recentemente, muitas reações têm sido realizadas em fornos de micro-ondas dedicados. Alguns dos benefícios do uso das MO em reações orgânicas são o aumento do rendimento e pureza (devido à redução de reações colaterais) e a redução significativa do tempo de reação. Outra vantagem é que algumas reações em micro-ondas podem ser

*e-mail: apcanela@yahoo.com.br

Foi elaborado pelo autor da monografia um passatempo com o tema: “Os metais, sua história e curiosidades” o qual foi disponibilizado no site http://quid.s bq.org.br/palavras/metais_historia.html,